ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 MARS 1958.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Siphon évacuateur de débit solide.*

Note (*) de M. **Léopold Escande**.

Dispositif évacuateur de crues permettant l'entraînement du débit solide et ne comportant pas d'organes mécaniques.

L'évacuation des crues au droit des retenues créées par des barrages de grande hauteur peut être effectuée, soit par des ouvrages de surface (barrages déversoirs surmontés ou non de vannes, siphons d'un type classique, etc.), soit par des vannes de fond placées au bas du barrage ou en tête de tunnels creusés dans la montagne.

Les ouvrages de surface présentent de nombreux avantages, en particulier celui de ne pas comporter de systèmes de fermeture ou de permettre de procéder aisément à toutes réparations de ces systèmes lorsqu'il en existe. Par contre, l'appel d'eau créé dans la retenue par leur fonctionnement engendre principalement des mouvements de surface et l'ouvrage, de ce fait, n'évacue à l'aval qu'une très faible partie du débit solide entraîné dans la retenue.

A ce dernier point de vue, les ouvrages de fond sont infiniment préférables, du fait que leur appel s'effectue à la base même du barrage, dans la région où aboutissent les matériaux solides, qu'il s'agisse des graviers entraînés par roulement ou saltation, dans le cas d'une retenue en majeure partie comblée, ou des particules fines en suspension qui caractérisent les courants de densité.

Par contre, si une vanne de fond exige une réparation ou si une souche se coince de telle sorte que la fermeture devient impossible, il est très difficile d'accéder à l'ouvrage et de rétablir les conditions de marche normales : les appréhensions manifestées à cet égard par les exploitants

sont très nettes et les conduisent bien souvent à éviter toute manœuvre des vannes de vidange qui n'est pas strictement indispensable.

Le dispositif qui fait l'objet de cette Note cherche à concilier les avantages de l'aspiration à la base du barrage avec la sécurité de fonctionnement des ouvrages de surface. Le système considéré est constitué par un ou plusieurs siphons prolongés sur le parement amont du barrage de telle sorte que leur orifice d'entrée se place au voisinage du pied de celui-ci. La partie supérieure du siphon comporte tous les dispositifs classiques assurant l'amorçage ou le désamorçage pour des positions déterminées du plan d'eau dans la retenue très proches de la retenue normale et encadrant celle-ci avec un écart réglé de façon précise.

Ces appareils qu'on peut appeler siphons de fond peuvent fonctionner seuls ou coexister avec un déversoir de surface. Dans ce dernier cas, on peut utiliser, pour le franchissement du seuil par un siphon, un évidement réservé à l'intérieur des piles séparant les diverses passes du déversoir : éventuellement le débouché aval du siphon peut être étudié pour profiter d'une certaine aspiration supplémentaire créée par la lame déversante.

Nous avons voulu nous rendre compte expérimentalement des possibilités d'un tel siphon de fond en nous limitant aux conditions de fonctionnement les plus délicates, c'est-à-dire à l'entraînement des sables, graviers et galets : l'évacuation des courants de densité transportant des limons est, en effet, beaucoup plus facile et se trouve donc vérifiée *a fortiori*.

Nos expériences ont été effectuées sur trois modèles différents :

1° Dans un canal à paroi vitrée nous avons placé un seuil déversant de 15 cm de hauteur. Un tube, d'un diamètre intérieur de 8 mm, repose sur le déversoir dont il épouse le profil et schématise le siphon de fond.

Dans certaines expériences, une couche de sable passé au crible de 2 mm recouvre le fond du canal jusqu'à une certaine hauteur en amont du barrage, l'extrémité aval du siphon étant préalablement bouchée : le débit du déversoir est nul ou demeure, en tous cas, assez faible, compte tenu du tirant d'eau, pour ne pas provoquer de charriage du sable (*fig.* 1). En enlevant le bouchon, le siphon débite un mélange d'eau et de sable en provoquant très rapidement la formation d'un cratère dans la couche de sable située au pied du barrage (*fig.* 2).

Dans d'autres mesures, le fonctionnement du siphon est associé à un déversement assez important pour provoquer le charriage de la couche supérieure du sable vers le pied du barrage où les grains sont aspirés par le siphon et rejetés à l'aval (*fig.* 3).

2° Un second modèle (*fig.* 4) utilise un barrage de 1,30 m de hauteur placé dans un canal rectangulaire de 1 m de largeur et 2 m de hauteur; le siphon a un diamètre intérieur de 0,10 m. Avec ou sans déversement

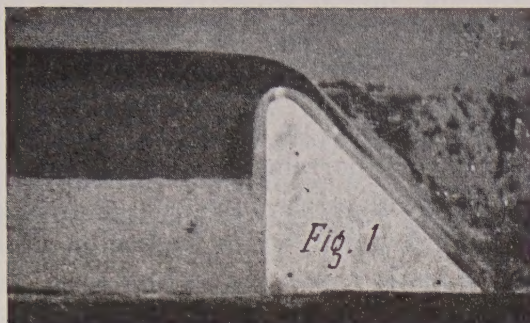


Fig. 1

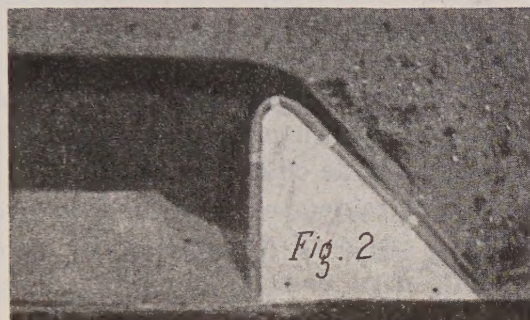


Fig. 2

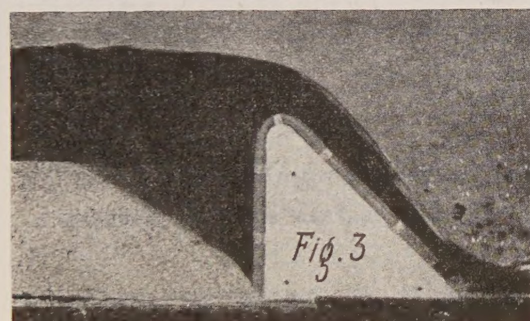


Fig. 3

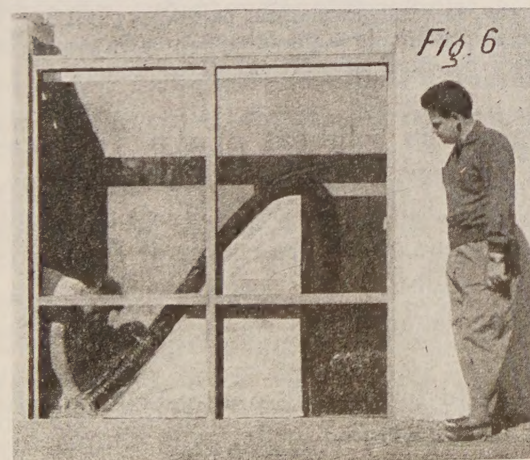


Fig. 6

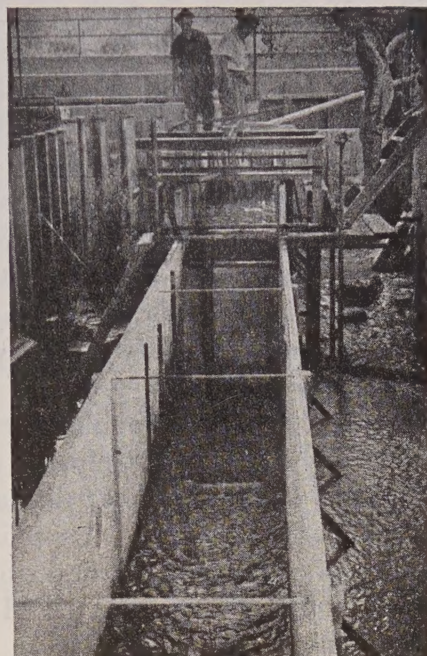


Fig. 4

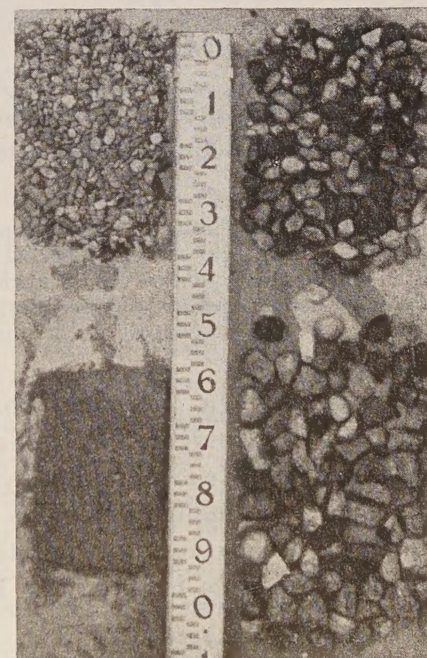


Fig. 5

sur le seuil, on verse au pied amont du barrage, des galets ou graviers qui sont aspirés par le siphon : on voit sur la figure 5 la photographie des matériaux recueillis à l'aval, graviers d'un poids unitaire moyen de 5,5 g et galets dont certains pèsent jusqu'à 200 g.

3° D'autres expériences ont été effectuées dans un canal à paroi vitrée de 0,60 m de largeur et 2 m de hauteur, comportant un seuil déversant de 1,20 m de hauteur, le siphon ayant un diamètre intérieur de 0,10 m (*fig.* 6). Avec ce canal, les expériences ont porté sur la formation d'un cratère obtenu sans déversement par la seule action du siphon avec des graviers d'un poids moyen de 5,5 g disposés à l'amont, en couches de différentes hauteurs, la plus grande étant de 0,75 m.

Première remarque. — Dans certains cas, il peut être avantageux, au point de vue des affouillements, de redresser l'extrémité aval du siphon en lui donnant une contre-pente au-dessus de l'horizontale voisine de 45°, de façon à éloigner du pied du barrage le point de chute du jet.

Deuxième remarque. — La puissance d'entraînement mise en évidence par ces expériences souligne l'efficacité du dispositif d'extraction de vase faisant l'objet de l'article de M. Bafour, paru dans la revue *Travaux*, de septembre 1954.

(*) Séance du 10 mars 1958.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isophotooxydes cyclopentadiéniques.*

Note (*) de MM. Charles Dufraisse, Guy Rio et Jean-Jacques Basselier.

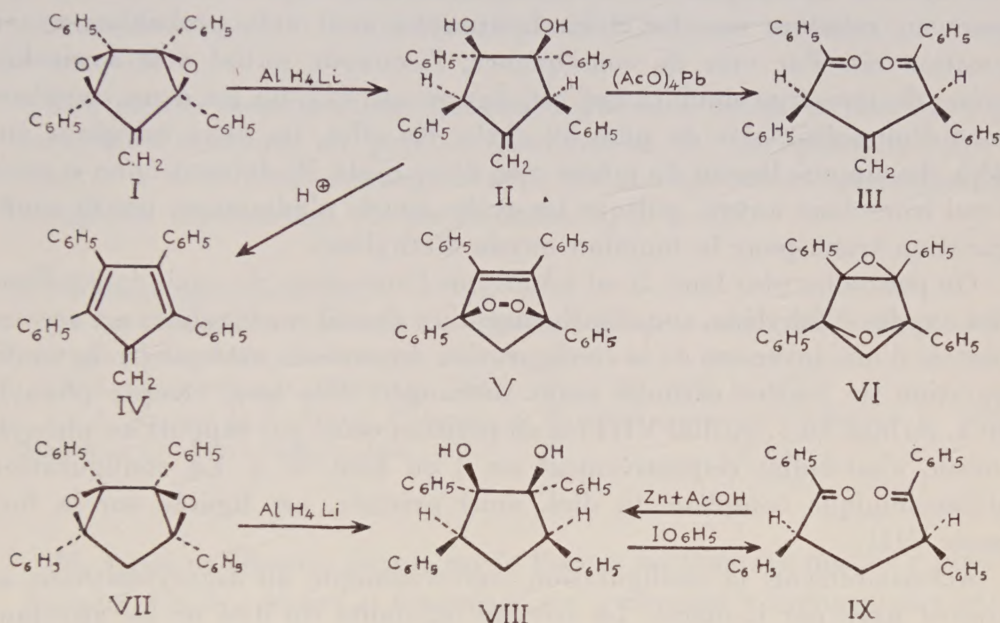
L'isomère du photooxyde de tétraphényl-2.3.4.5 cyclopentadiène-2.4 est le diépoxyde-2.3-4.5, qui est réduit par AlH_4Li en tétraphényl-2.3.4.5 cyclopentanediol-3.4, scindé par oxydation en didésylméthane. Des transformations parallèles (diol et dicétone correspondants) démontrent que le produit de la photooxydation du tétraphényl-2.3.4.5 fulvène est un diépoxyde-2.3-4.5. Configurations stéréochimiques.

L'irradiation, en présence d'oxygène, de solutions diluées de tétraphényl-2.3.4.5 fulvène, IV, conduit à un corps incolore, non peroxydique, pour lequel une structure diépoxydique, I, fut proposée [1]. Les propriétés de ce corps sont analogues à celles de l' « isooxyde » provenant de l'isomérisation du photooxyde, V [2], de tétraphényl-2.3.4.5 cyclopentadiène-2.4, transformation très facile qui se fait par chauffage à sec ou au reflux du xylène.

1° Avant de déterminer la structure du produit de photooxydation du fulvène, IV, il était bon d'élucider complètement celle, plus simple, de l'isooxyde de tétraphénylcyclopentadiène.

Deux structures, VI et VII, furent avancées précédemment [2] pour

cet isooxyde, avec, cependant, une préférence pour la seconde, bien plus vraisemblable. En effet, la transformation du photooxyde V en l'isooxyde VII, n'exige aucune transposition d'atomes, mais simplement la rupture de la liaison O—O, un léger éloignement de ces deux atomes, et un réarrangement électronique. La formation de VI nécessiterait au contraire un remaniement plus important de la molécule. Toutefois des arguments plus catégoriques permettent un choix décisif.



Le corps est réduit par l'aluminohydrure de lithium en un tétraphényl-2.3.4.5 cyclopentanediol-3.4, VIII, $C_{29}H_{26}O_2$, F_{inst} 142-143°. Or, nous avons trouvé que ce diol est identique à celui que Wislicenus obtint, il y a longtemps ([3]), par réduction cyclisante du didésylméthane, IX, ce qui prouve la distribution en 3 et 4 des deux hydroxyles.

Comme confirmation, nous avons réalisé le retour au didésylméthane, IX, $C_{29}H_{24}O_2$, F_{inst} 146-147°, au moyen de l'acide periodique en milieu acétique, ou du tétracétate de plomb en milieu benzénique neutre.

L'obtention du diol VIII, par hydrogénation de l'isooxyde, ne peut s'interpréter simplement que si l'on admet, pour celui-ci, la structure VII, avec deux groupements époxydiques trigonaux, et non pas celle de la formule VI, avec un époxyde tétragonal, formule qui se trouve ainsi définitivement éliminée. L'isomère du photooxyde V est donc le diépoxy-2.3-4.5 tétraphényl-2.3.4.5 cyclopentane, VII.

Il en résulte également que, comme on pouvait le supposer *a priori*, l'attaque de chaque fonction époxyde par l'ion hydrure (provenant

de $Al H_4 Li$), réactif nucléophile, a lieu sur le carbone le moins encombré stériquement, donc sur le carbone voisin du méthylène en 1, non substitué, d'où les positions 3 et 4 imposées aux hydroxyles.

Des renseignements supplémentaires, de nature stérique, sur la configuration du diol VIII, nous sont fournis par l'étude de son spectre d'absorption dans l'infrarouge. En solution diluée, ce corps présente deux bandes dans la région des 3 μ, qui sont dues, l'une aux hydroxyles libres (3 562 cm^{-1}), l'autre aux hydroxyles liés intramoléculairement (vers 3 500 cm^{-1}). On peut en conclure que les deux hydroxyles sont très probablement en position cis. Par voie de conséquence, l'isooxyde initial doit avoir lui-même la structure doublement cis, figurée en VII, où les deux oxygènes sont d'un même côté du plan du cycle. En effet, les deux oxygènes ont déjà chacun une liaison du même côté de ce cycle, ils doivent donc y avoir aussi leurs deux autres, puisque les cycles courts n'admettent pas la configuration trans pour la fonction oxyde d'éthylène.

On peut aller plus loin. Il est admis que l'ouverture du cycle époxydique des oxydes d'éthylène, sous l'influence d'un réactif nucléophile, est accompagnée d'une inversion de la configuration du carbone attaqué ([4]), la configuration de l'autre carbone étant inchangée. Dès lors, chaque phényle en 2, ou bien en 5, du diol VIII est en position trans par rapport au phényle voisin, c'est-à-dire respectivement en 3 ou bien en 4. La configuration stéréochimique complète du diol, ainsi précisée, est figurée sur la formule VIII.

Accessoirement, la configuration stéréochimique du didésylméthane se trouve fixée par là-même. La scission oxydante du diol ne les affectant pas, les carbones 2 et 5 ne courent pas le risque d'inversion et gardent leurs structures énantiomorphes, l'une par rapport à l'autre; par suite, le didésylméthane résultant de l'ouverture du cycle aura la configuration plan-symétrique, représentée par la formule IX, et qu'on peut appeler « érythro ».

2° Les résultats obtenus avec l'isooxyde fulvénique, I, sont comparables aux précédents. Ce corps est réduit par l'aluminohydrure de lithium en un diol, $C_{30} H_{26} O_2$, F_{inst} 138-140°, incolore. Par analogie avec le diol précédent, VIII, nous lui attribuons la formule II. Ce diol II est un corps peu stable; il est particulièrement sensible à l'action des acides, puisqu'un acide même faible, comme l'acide acétique, le déshydrate en redonnant le fulvène IV. Cette déshydratation est, sans doute, facilitée par le fait que le fulvène résultant possède une structure stabilisée par résonance. Ce n'est pas le cas, du moins au même degré, pour le tétraphényl-2.3.4.5 cyclopentadiène dont le diol correspondant, VIII, n'est déshydraté qu'en présence d'acide fort ([3]).

La scission oxydante du diol II confirme bien qu'il s'agit, ici encore,

d'un α-diol. Mais il n'est pas possible pour celà d'employer l'acide periodique en milieu acétique, mélange qui agit comme déshydratant et non comme oxydant. Le tétracétate de plomb, au contraire, en présence de carbonate de sodium, en milieu benzénique anhydre, conduit normalement à la dicétone III, ou as-didésyléthylène, $C_{30}H_{24}O_2$, F_{inst} 128-129°.

On aurait pu craindre que, dans le cas présent, le méthylène fixé au carbone 1 ne modifiât la réactivité des carbones 2 et 5. Apparemment, il n'en est rien. Les attaques nucléophiles des deux cycles ont lieu également sur ces carbones 2 et 5, qui sont, comme dans le cas précédent, les moins encombrés.

Les mêmes considérations que celles qui sont évoquées plus haut permettent d'attribuer au produit d'irradiation du tétraphénylfulvène, au diol et à la dicétone correspondants, les configurations stéréochimiques complètes représentées sur les formules I, II et III.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J.-J. Basselier, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2209.

(2) J. Aubry, *Thèse*, Paris, 1957.

(3) J. Wislicenus et A. Carpenter, *Liebigs Ann.*, 302, 1898, p. 223.

(4) J. Mathieu et A. Allais, *Principes de Synthèse organique* (Collection L. Velluz), Masson et Cie, Paris, 1957, p. 455.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau un Ouvrage intitulé : *Actes des Journées d'étude « Mesure et Connaissance »*, contenant notamment des articles de MM. Albert Pérard, André Danjon et Georges Darmois.

DÉSIGNATIONS.

M. **Joseph Pérès** est désigné pour représenter l'Académie au 77e *Congrès annuel* que l'*Association française pour l'avancement des sciences* tiendra à Namur du 15 au 20 juillet 1958.

L'Académie est invitée à constituer un Comité chargé d'élaborer un projet de participation nationale au programme scientifique établi par le *Comité spécial des recherches antarctiques*. MM. **Ch. Maurain**, **P. Lejay**, **P. Fallot**, **A. Danjon**, **P.-P. Grassé**, **L. Leprince-Ringuet** et **P. Tardi**, sont désignés, étant entendu qu'ils s'adjoindront toutes les personnalités qu'ils jugeront utiles.

CORRESPONDANCE.

M. **Detlev W. Bronk**, Correspondant de l'Académie, Président de la **National Academy of Sciences** de Washington, signale que cette Académie a décidé de mettre à la disposition des chercheurs français de nouvelles bourses pour leur permettre de venir aux États-Unis poursuivre pendant deux ans leurs recherches avec des savants américains.

L'Académie est informée de la réunion à Munich du 24 au 28 août 1958, du VI[e] **Congrès international sur les recherches relatives aux noms géographiques et de personnes.**

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *D'une technique nouvelle en matière de travaux hydrauliques*, par Pierre Monnet ;

2° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume VI, *Océanie*, sous la direction de Jacques Avias : fascicule 5 : *Australie*, sous la direction de N. H. Fisher et L. C. Noakes ;

3° Instituto Mexicano de Recursos naturales renovables, A. C. 5 *Años, Inauguration des nouveaux bâtiments de l'Institut* ;

4° *Dissertationen der Technischen Hochschule Hannover.* N° 2, 1956.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains problèmes mixtes quasi linéaires.* Note (*) de M. **Jacques-Louis Lions**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Résolution de problèmes mixtes quasi linéaires, pour des classes d'opérateurs paraboliques, d'ordre quelconque, avec des conditions aux limites, linéaires ou non, très générales.

1. On donne deux espaces de Hilbert, V et H, avec $V \subset H$, l'injection de V dans H étant continue; (f, g) désigne le produit scalaire dans H, $|f|$ la norme dans H, $\|u\|$ dans V. Pour tout $t \in [0, \mu]$, $\mu < \infty$, on donne une forme $a(t; u, v)$ sesquilinéaire continue sur V.

Hypothèse (I) : $t \to a(t; u, v)$ est, pour tout $u, v \in V$, une fois continûment différentiable dans $[0, \mu]$; $a(t; u, v) = \overline{a(t; v, u)}$ pour tout $u, v \in V$; il existe λ tel que $a(t; u, v) + \lambda |v|^2 \geq \alpha \|v\|^2$, $\alpha > 0$, $t \in [0, \mu]$, $v \in V$.

Soit maintenant W un espace de Banach; avec $V \subset W \subset H$, les injections

étant continues; pour tout $w \in W$, on donne une famille de formes sesquilinéaires $b(t; v, f; w)$, continues sur $V \times H$, $u \in V$, $f \in H$.

Hypothèse (II) : Pour tout $w \in L^2(0, \mu; W)$ [1] la fonction

$$b(t; u, f; w(t)), \qquad u \in V, f \in H,$$

est mesurable et bornée en module par $M \| u \| . | f |$, M étant une constante *indépendante de* w. Si $w_n \to w$ dans $L^2(0, \mu; W)$, on a

$$\int_0^\mu | b(t; u(t), f(t); w_n(t)) - b(t; u(t), f(t); w(t)) | \, dt \to 0$$

$u \in L^2(0, \mu; V)$ donnée, uniformément pour f dans un borné de l'espace $L^2(0, \mu; H)$.

On désigne par F l'espace des fonctions $u \in L^2(0, \mu; V)$ telles que $u' \in L^2(0, \mu; H)$ [2], avec $u(0) = 0$.

Hypothèse (III). : L'injection de F dans $L^2(0, \mu; W)$ est complètement continue.

Problème 1. — On cherche u dans F, vérifiant

$$(1) \quad \int_0^\mu [a(t; u(t), h(t)) + b(t; u(t), h(t); u(t)) + (u'(t), h(t))] \, dt = \int_0^\mu (f(t), h(t)) \, dt$$

pour tout $h \in L^2(0, \mu; V)$.

Il s'agit là de problèmes mixtes faibles non linéaires. Pour les cas linéaires, *cf.* [3].

Théorème. — *Si les hypothèses* (I), (II), (III) *ont lieu, il existe u dans* F *solution de* (1).

Plan de la démonstration : 1° pour $w \in L^2(0, \mu; W)$, on résout le problème linéaire

$$(2) \quad \int_0^\mu [a(t; u(t), h(t)) + b(t; u(t), h(t); w(t)) + (u'(t), h(t))] \, dt = \int_0^\mu (f(t), h(t)) \, dt,$$

$u \in F$, $h \in L^2(0, \mu; V)$. Par des méthodes très voisines de Lions, Tech. Report cité en [3], ou de [4], on montre l'existence de u vérifiant (2), $u \in F$. L'unicité se démontre par la méthode de Ladyzenskaya, *loc. cit.* en [3].

2° On a donc défini une application $w \to T(w) = u$ de $L^2(0, \mu; W)$ dans F. On montre que la restriction de cette application à F vérifie les conditions d'application du théorème du point fixe de Schauder, d'où le théorème.

2. *Applications.* — Soit Ω un ouvert de R^n; $H^k(\Omega)$ désigne l'espace des fonctions $u \in L^2(\Omega)$ telles que les dérivées distributions de u [5] d'ordre $\leq k$ soient dans $L^2(\Omega)$; si $|u|$ est la norme dans $L^2(\Omega)$, on pose

$$\| u \|_k^2 = \sum_{|p| \leq k} | D^p u |^2,$$

on désigne par $H_0^k(\Omega)$ l'adhérence dans $H^k(\Omega)$ des fonctions à support compact dans Ω. On prend $H = L^2(\Omega)$, V sous-espace vectoriel fermé de $H^m(\Omega)$, contenant $H_0^m(\Omega)$. On donne

$$a(t;\, u,\, v) = \sum_{|p|,\,|q| \leq m} \int a_{pq}(x,\, t)\, D^q u\, \overline{D^p v}\, dx, \qquad a_{pq}(x,\, t) \in L^\infty(\Omega);$$

on suppose que (I) a lieu (⁶).

Si $w \in H^{m-1}(\Omega)$, $D^{m-1} w(x)$ désigne l'ensemble des dérivées de w d'ordre $\leq m-1$; soit N le nombre de ces dérivées ; on donne une famille de fonctions $b_p(x,\, t,\, \lambda)$, $x \in \Omega$, $t[0,\, \mu]$, $\lambda \in C^N$, continues et *bornées*, $|p| \leq m$. On prend

$$b(t;\, u,\, f;\, w(t)) = \sum_{|p| \leq m} \int_\Omega b_p(x,\, t,\, D^{m-1} w(x,\, t))\, D^p u(x)\, \overline{f(x)}\, dx;$$

on vérifie que (II) a lieu. Ceci est également vrai si l'on suppose seulement les $b_p(x,\, t,\, \lambda)$ mesurables en x, t, continues en λ (⁷).

Si Ω est un ouvert borné de frontière régulière, (III) a lieu. Donc le théorème du n° 1 s'applique. Ceci résout les problèmes aux limites mixtes, faibles, pour les opérateurs

$$(3) \qquad \sum_{|p|,\,|q| \leq m} (-1)^{|p|} D_x^p (a_{pq}(x,\, t)\, D_x^q u) + \sum_{|p| \leq m} b_p(x,\, t,\, D_x^{m-1} u(x,\, t))\, D_x^p u + D_t u.$$

Les conditions aux limites sont linéaires, indépendantes de la forme $b(t;\, u,\, f;\, w)$; elles sont définies à partir de V et $a(t;\, u,\, v)$ [*cf.* (⁸)]. On peut par exemple prendre des conditions aux limites *mêlées*.

On a des résultats analogues sur des ouverts non bornés, les coefficients $a_{pq}(x,\, t)$ étant infinis à l'infini sur Ω.

3. On a des résultats analogues pour les opérateurs

$$\sum_{|p|,\,|q| \leq m} (-1)^{|p|} D_x^p (a_{pq}(x,\, t)\, D_x^q u) + b(x,\, t,\, D_x^{m-1} u(x,\, t)) + a_1(x,\, t)\, D_t u + D_t^2 u \quad (^9).$$

(*) Séance du 10 mars 1958.

(¹) Espace des fonctions de carré sommable sur $(0,\, \mu)$ à valeurs dans W.

(²) u' désigne la dérivée (distribution vectorielle) de u par rapport à t.

(³) S. L. Soboleff, *Doklady*, 49, 1945, p. 12-15 ; O. A. Ladyzenskaya, *Mat. Sbornik*, 39, 1956, p. 491-524 ; I. M. Visik, *Mat. Sbornik*, 39, 1956, p. 50-148 ; O. A. Ladyzanskaya-I. M. Visik, *Ousp. Mat. Nauk*, 11, 1956, p. 41-97 ; J. L. Lions, *Techn. Report*, Lawrence, The Univ. of Kansas, 1957, p. 1-101.

(⁴) F. Trèves, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2454.

(⁵) L. Schwartz, *Théorie des distributions*, Hermann, Paris, 1950-1951.

(⁶) Ceci est une hypothèse d'ellipticité sur l'opérateur $\sum (-1)^{|p|} D_x^p (a_{pq}(x,\, t)\, D_x^q)$.

(⁷) *Cf.* G. Scorza-Dragoni, *Rend. Sem. Padova*, 17, 1498, p. 102-106 ; G. Stampacchia,

Ricerche di Matematica, 1, 1952, p. 27-54; E. GAGLIARDO, *Ricerche di Matematica*, 5, 1956 p. 239-257.

(8) LIONS, Tech. Report cité en (3) et *Acta Math.*, 94, 1955, p. 13-153.

(9) Si $m=1$ (et seulement dans ce cas) l'opérateur est hyperbolique; dans ce cas, pour les conditions aux limites de Dirichlet, des résultats plus généraux sont dus à M. KRZYZANSKI et J. SCHAUDER, *Studia Math.* 6, 1936, p. 162-189. Pour le problème de Cauchy et des opérateurs hyperboliques d'ordre quelconque, *cf.* LERAY, *Cours de Princeton*, 3e partie.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Expression asymptotique des sommes de Fejer pour les développements de polynomes orthogonaux classiques.* Note (*) de M. ROBERT CAMPBELL, présentée par M. Joseph Pérès.

De précédentes recherches (1) ont permis de déterminer effectivement toutes les moyennes de Cesaro (d'ordre entier) pour le développement d'une fonction en série de polynomes de Laguerre et d'Hermite. Le procédé employé ne s'appliquait pas directement au cas des polynomes de Jacobi (ni même à leurs cas particuliers), qui constituent l'autre classe de polynomes « classiques ».

La présente Note utilise un procédé voisin pour obtenir l'expression *asymptotique* du noyau des sommes de Fejer pour ces séries à $O(1/n)$ près.

La méthode est fondée sur deux remarques :

1° Tout polynome de Jacobi P_n a pour dérivé un autre polynome de Jacobi.

2° En posant, comme il est habituel $N=n+(1/2)(\gamma+1)$ $(\gamma=\alpha+\beta)$, les coefficients de la formule de récurrence de ces polynomes sont tous de la forme $\text{Cte}+O(1/N^2)$ comme on s'en rend compte en écrivant cette formule sous la forme suivante ($J_n^{\alpha,\beta}$ désignant le polynome de Jacobi *normé*) :

$$\sqrt{N}\left(x+\frac{B_{n+1}}{A_{n+1}}\right)J_n^{\alpha,\beta}=\frac{L\left(N+\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{N+1}}J_{n+1}^{\alpha,\beta}+\frac{L\left(N-\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{N-1}}J_{n-1}^{\alpha,\beta},$$

où

$$\frac{B_{n+1}}{A_{n+1}}=\frac{\alpha^2-\beta^2}{4N^2-1}\qquad\text{et}\qquad L^2(q)=\left[q^2-\left(\frac{\alpha-\beta}{2}\right)\right]\left[q^2-\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right)^2\right].$$

Le calcul déjà effectué, valable pour tous les polynomes orthogonaux *classiques normés*, donne alors, avec les notations précédemment employées (2) :

$$U_n(x)=\frac{\gamma+1}{2}\,\frac{x}{N}+\frac{\alpha-\beta}{N(2N+1)}.$$

Remplaçant alors dans l'expression $\Sigma V_n P_n \overline{P}'_n$ [*cf.* (2), p. 399, (6)] P_n par $J_n^{\alpha,\beta}$ et P'_n par $(1/2)[N^2-(1/4)(\gamma+1)^2]^{1/2}\Pi_n$ (où $\Pi_n=J_{n-1}^{\alpha+1,\beta+1}$), le calcul de la quantité Σ_n^1 figurant dans la moyenne (C 1) se ramène à celui de la quantité

$$\sum_n\left[\frac{\gamma+1}{2}\,\frac{x}{N}+2(\alpha-\beta)\,O\left(\frac{1}{N^2}\right)\right]P_n\overline{P}_n+\sum_n(1-x^2)\left[1-\left(\frac{\gamma+1}{2N}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}\overline{\Pi}_n P_n.$$

La méthode déjà employée fournit pour le premier terme la valeur de l'expression précédente

$$\frac{\gamma+1}{2N}x\Sigma_n^0 - \Sigma_0^0 + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \qquad \text{où} \quad \Sigma_n^0 = P_n\bar{P}_{n-1} - P_n P_{n-1}$$

[quantité qui rentre dans $O(1/N)$], et pour le second l'expression

$$\Lambda_n = \frac{1}{x-t}[(1-t^2)\bar{\delta}_{n-1} - \bar{\delta}_0 - (1-x^2)\delta_{n-1} - \delta_0] + O\left(\frac{1}{N}\right),$$

où

$$\partial_n = P_n \overline{\Pi}_{n-1} - \overline{\Pi}_n P_{n-1}.$$

On a ainsi [(2), p. 399, (9)] : $2\Sigma_n^1 = \Sigma_n^0 + \Lambda_n$ et la somme de Fejer cherchée est

$$\sigma_n^1(x) = \frac{1}{n+1}\int_{-1}^{+1}\frac{\Sigma_n^1(x, t)}{x-t}f(t)\,dt.$$

L'expression asymptotique classique habituelle pour n grand (3) des polynomes de Jacobi permet d'écrire la valeur asymptotique de σ_n^1. Les propriétés du noyau de l'intégrale obtenue seront étudiées dans une Note ultérieure.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 773; *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 71, 1954, p. 389-419; *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 882.

(2) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 71, 1954, p. 397-399.

(3) *Cf.* par exemple Tricomi, *Vorlesungen über Orthogonalreihen*, Springer-Verlag 1955.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une sous-classe de la classe* $L_1(-\infty, \infty)$. Note (*) de M. **Nicolas K. Artémiadis**, présentée par M. Georges Darmois.

Notations. — Nous désignons par $\hat{f}(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{i\alpha x}\,dx$ la transformée de Fourier d'une fonction $f \in L_1(-\infty, \infty)$ et par $f\star g = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x-y)\,dy$ le produit de convolution des fonctions f et g. $R_e a$ sera la partie réelle de a.

1. Dans une Note antérieure (1) nous avons démontré le théorème suivant :

Théorème I. — *Hypothèses :* $f(x) \in L_1(0, \infty)$; $R_e\hat{f}(\alpha) \geq 0$; *il existe un nombre c tel que* $R_e c > 0$ *et* $\int_0^1 |f(t) - c|(dt/t) < \infty$; *Posons* $2f(0) = c$.

Conclusion. — $|f(x)| \leq 2R_e f(0)$ *presque partout.*

De ce théorème découle immédiatement la proposition suivante :

Proposition. — *Hypothèses :* $f(x) \in L_1(0, \infty)$; $f(x) \not\equiv 0$; $R_e\hat{f}(\alpha) \geq 0$; *il existe un nombre c tel que* $\int_0^1 |f(t) - c|(dt/t) < \infty$.

Conclusion : $R_e c > 0$.

2. DÉFINITION DE LA CLASSE ϖ. — Nous dirons qu'une fonction $g(x)$ appartient à la classe ϖ si :

1° $g(x) \in L_1(0, \infty)$.

2° $R_e \hat{g}(\alpha)$ est de signe constant.

3° Il existe un nombre c tel que $\int_0^1 |g(t) - c|(dt/t) < \infty$.

4° $\|g(x+t) - g(x)\|_{L_1} = O(t^\varepsilon)$, $(\varepsilon > 0, t \to 0)$.

Remarque. — La classe ϖ n'est pas vide. La fonction $g(x)$ égale à e^{-x} pour $x \geqq 0$ et à zéro pour $x < 0$, appartient à ϖ.

THÉORÈME II. — *Si $g(x) \in \varpi$ et $g_1(x) \in \varpi$ alors $g(x) g_1(x) \in \varpi$.*

Démonstration. — On peut supposer que $R_e \hat{g} \geqq 0$, $R_e \hat{g}_1 \geqq 0$, et que $g(x) \not\equiv 0$, $g_1(x) \not\equiv 0$. Il résulte du théorème I que les fonctions de la classe ϖ sont presque partout bornées et comme elles appartiennent à $L_1(0, \infty)$, elles appartiennent, ainsi que le produit d'un nombre fini de telles fonctions, à $L_p(0, \infty)$ ($p \geqq 1$ entier). Soit c et c_1 ($R_e c > 0$, $R_e c_1 > 0$) des nombres correspondant à $g(x)$ et $g_1(x)$. On a $|g(x)| \leqq R_e c$ p. p, $|g_1(x)| \leqq R_e c_1$ p. p. Posons $g_2(x) = \bar{g}_1(x')$. On a $R_e \hat{g}_2(\alpha) \geqq 0$.

Considérons un nombre réel τ, un nombre $\rho > 0$, et posons

$$A_\rho = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\rho\alpha^2} \hat{g}(\alpha + \tau)\, \hat{g}_2(\alpha)\, d\alpha, \qquad B_\rho = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\rho\alpha^2} \hat{g}(\alpha + \tau)\, \hat{g}_2(\alpha)\, d\alpha,$$

$$K\rho(\tau) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\rho\alpha^2} \hat{g}(\alpha + \tau)\, R_e \hat{g}_2(\alpha)\, d\alpha = A\rho + B\rho,$$

$$h(x) = (g e^{i\tau x}) \star g_2(x), \qquad h_1(x) = (g e^{i\tau x}) \star g_1(-x),$$

On trouve que $\int_0^1 |h(t) + h(-t) - 2h(0)|(dt/t) < \infty$, d'où

$$0 = h(0) = \lim_{0 < R = \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-R}^{R} \hat{h}(\alpha)\, d\alpha = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} [\hat{h}(\alpha) + \hat{h}(-\alpha)]\, d\alpha.$$

Il en résulte que $\lim_{\rho \to 0} A_\rho = 0$. De même en tenant compte de la propriété 4° on trouve $\lim_{\rho \to 0} B_\rho = \widehat{gg_1}$. Mais on constate que $R_e K_\rho(\tau) \geqq 0$, d'où $R_e(\widehat{gg_1}) \geqq 0$. On démontre facilement aussi que $\int_0^1 |gg_1 - cc_1|(dt/t) > \infty$, et que la fonction gg_1 possède la propriété 4°. Le théorème est démontré.

THÉORÈME III. — *Les nombres c introduits dans la définition de la classe ϖ sont des nombres réels.*

Démonstration. — Soit $g(x) \in \varpi$, $g_1(x) \in \varpi$ et $c = \mu_1 + i\mu_2$, $c_1 = \nu_1 + i\nu_2$ les nombres correspondant à ces fonctions. On suppose $R_e \hat{g} \geqq 0$, $R_e \hat{g}_1 \geqq 0$. On a vu (th. II) que $gg_1 \in \varpi$, et que cc_1 est le nombre correspondant à gg_1.

Donc d'après la « proposition » du paragraphe 1 on a

$$\mu_1 > 0, \qquad \nu_1 > 0, \qquad \frac{\mu_2 \nu_2}{\mu_1 \nu_1} < 1. \tag{1}$$

Choisissons $g(x) \equiv g_1(x)$. De (1) résulte

$$-\frac{\pi}{4} < \arg c < \frac{\pi}{4}. \tag{2}$$

En appliquant (2) à la fonction g^k et en remarquant que cette inégalité est vraie pour n'importe quel entier $k > 0$, on en conclut que c est réel et positif.

C. Q. F. D.

Remarque. — On voit facilement qu'à chaque $f \in \mathcal{O}$ correspond un *seul* nombre réel c. D'autre part si c est un nombre réel, il existe au moins une fonction de $\mathcal{O}$ telle que $\int_0^1 |f(t) - c| (dt/t) < \infty$.

Notons qu'il est possible qu'à deux fonctions différentes de $\mathcal{O}$ correspond un même nombre c. Remarquons enfin que si R est la relation d'équivalence : $f_1 \mathrm{R} f_2 \Leftrightarrow c_1 = c_2$, l'ensemble quotient $\mathcal{O}/\mathrm{R}$ est en correspondance biunivoque avec la droite réelle et que l'ensemble $(\mathcal{O}/\mathrm{R}) - \{0\}$ peut être muni, d'une manière évidente, d'une structure de groupe topologique.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 544. Le même travail paraîtra dans les *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, fasc. 4, 1957.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Tableau spectral associé à une application périodique.*

Note (*) de M. **Italo Giorgiutti**, présentée par M. Jean Leray.

A un complexe avec groupe cyclique d'opérateurs permis, on attache un bicomplexe dont l'une des suites spectrales est celle de MM. Cartan et Leray; nous explicitons l'autre à l'aide du tableau spectral introduit par M. Deheuvels, et les invariants qui apparaissent alors sont ceux de Smith. Nous commençons ensuite l'étude du couple formé d'un espace muni d'un préfaisceau sur lesquels opère un groupe cyclique.

1. Soient $X = \sum_{n=n_0}^{\infty} X^n$ un complexe muni d'une différentielle de degré 1, qui commute avec une transformation t de période k, π le groupe cyclique engendré par t. Z admet la résolution $Z(\pi)$-projective :

$$0 \leftarrow Z \leftarrow A_0 \xleftarrow{\partial_1} A_1 \leftarrow \ldots \xleftarrow{\partial_q} A_q \leftarrow \ldots$$

où $A_q \approx Z(\pi)$, $\partial_{2n+1}(x) = (1-t)x$, $\partial_{2n}(x) = (1 + t + t^2 + \ldots + t^{k-1})x$ pour $x \in A_q$. Nous désignerons le bord (∂_{2n} ou ∂_{2n}) par d''.

D'après Cartan [*cf.* (1), exp. 11] considérons le groupe $C = \Sigma C^{p,q}$ où $C^{p,q} = \mathrm{Hom}(A_q, X^p)$.

C possède deux bords partiels compatibles d' et d'' et un bord total d défini par

$$\underline{(df)x = d'(f(x)) + (-1)^{p} f(d''x)}, \qquad \text{où} \quad f \in C^{p,q} \quad \text{et} \quad x \in A_q.$$

C a ainsi une structure de bicomplexe à laquelle sont associées deux suites spectrales. La première de ces suites a été étudiée par exemple dans ([1]), exp. XI, etc. Nous expliciterons la seconde à l'aide du tableau spectral de M. Deheuvels [*cf.* ([2]), p. 91].

Z, H (resp. Z_{I}, H_{I} ; Z_{II}, H_{II}) désignent les cycles, l'homologie pour d (resp. d' ; d'').

Partons des suites exactes :

(1) $$0 \to Z_{II} C^{p,q} \xrightarrow{\mathfrak{I}} C^{p,q} \xrightarrow{\mathfrak{J}} d'' C^{p,q} \to 0,$$

(2) $$0 \to d'' C^{p,q-1} \xrightarrow{i} Z_{II} C^{p,q} \xrightarrow{j} H_{II}^{p,q}(C) \to 0.$$

La différentielle d', appliquée à (1) et (2), donne

(3) $$0 \to H_{I}^{0,q}(Z_{II}C) \xrightarrow{\mathfrak{I}^{*}} H_{I}^{0,q}(C) \xrightarrow{\mathfrak{J}^{*}} H_{I}^{0,q+1}(d''C) \xrightarrow{\Delta^{*}} H_{I}^{1,q}(Z_{II}^{\,}C) \to \ldots.$$

(4) $$0 \to H_{I}^{0,q}(d''C) \xrightarrow{i^{*}} H_{I}^{0,q}(Z_{II}C) \xrightarrow{j^{*}} H_{I}^{0,q}(H_{II}(C)) \xrightarrow{\delta^{*}} H_{I}^{\,,q}(d''C) \to \ldots,$$

$C^{p,q} = \mathrm{Hom}_{\pi}(A_q, X^{p})$ est canoniquement isomorphe à X^{p} auquel on l'identifiera.

Posons

$$ {}^{\rho}X^{p} = \mathrm{Im}_{\rho}(X^{p} \to X^{p}), \qquad \text{avec} \quad \rho = \tau = 1 - t \qquad \text{ou bien} \quad \rho = \sigma = 1 + \ldots + t^{k-1},$$
$$ {}^{\overset{-1}{\rho}}X^{p} = \ker_{\rho}(X^{p} \to X^{p})$$

c'est ce dernier groupe que Smith appelait les ρ-cochaînes.

Posons enfin (avec $\rho = \sigma$ si $p = 2n$, et $\rho = \tau$ si $q = 2n$)

$$ {}^{\overset{-1}{\rho}}H^{p}(X) = H_{I}({}^{\overset{-1}{\rho}}X^{p}) = H_{I}^{p,q}(Z_{II}C),$$

ce sont les groupes de ρ-homologie au sens de Smith.

$$ {}^{\rho}H^{p}(X) = H_{I}({}^{\rho}X^{p}).$$

Alors

$$\begin{aligned}
d'' C^{p,q-1} &= (1 - t)\, C^{p,q-1} = {}^{\tau}X^{p} && \text{si} \quad q = 2n \\
&= (1 + t + \ldots + t^{k-1})\, C^{p,q-1} && \text{si} \quad q = 2n + 1 \\
Z_{II} C^{p,q} &= {}^{\overset{-1}{\tau}}X^{q} \quad \text{si} \quad q = 2n \quad \text{et} \quad {}^{\overset{-1}{\sigma}}X^{q} && \text{si} \quad q = 2n + 1. \\
H_{II}^{p,q}(C) &= \quad \text{si} \quad q = 2n + 2 \quad (n \geqq 0), \\
& \quad\quad \text{si} \quad q = 2n + 1 \quad (n \geqq 0), \\
&= {}^{\tau}X^{p} \quad \text{si} \quad q = 0.
\end{aligned}$$

(3) et (4) s'écrivent donc :

(3′) $$0 \to {}^{\overset{1}{\rho}}H^{0}(X) \xrightarrow{\mathfrak{I}^{*}} H^{0}(X) \xrightarrow{\mathfrak{J}^{*}} {}^{\rho}H^{0}(X) \xrightarrow{\Delta^{*}} {}^{\overset{1}{\rho}}H^{1}(X) \to \ldots,$$

(4′) $$0 \to {}^{\bar{\rho}}H^{0}(X) \xrightarrow{i^{*}} {}^{\overset{-1}{\rho}}H^{0}(X) \xrightarrow{j^{*}} H_{I}^{0,p}(H_{II}C) \xrightarrow{\delta^{*}} {}^{\bar{\rho}}H^{1}(X) \to \ldots,$$

où $\bar{\rho} = \sigma$ (resp. τ) si $\rho = \tau$ (resp. σ).

On obtient alors le tableau spectral :

$$
\begin{array}{lcccl}
\quad\uparrow & & & & \\
\to {}^{\tau}H^{n-2}(X) & & \overset{-1}{\tau}H^{n}\ (X) \approx H_1(\overset{-1}{\tau}X) & & \\
\quad\downarrow i^{*} & & \uparrow \Delta^{*} & & \\
\to \overset{-1}{\sigma}H^{n-2}(X) & \overset{j^{*}}{\to} H_1\left(\dfrac{\overset{-1}{\sigma}X^{n-2}}{\tau X^{n-2}}\right) \overset{\partial^{*}}{\to} & {}^{\tau}H^{n-1}(X) & & \overset{-1}{\tau}H^{n-1}(X) \\
\quad\uparrow \Delta^{*} & & \downarrow i^{*} & & \uparrow \Delta^{*} \\
\to {}^{\sigma}H^{n-3}(X) & & \overset{-1}{\sigma}H^{n-1}(X) & \overset{j^{*}}{\to} H_1\left(\dfrac{\overset{-1}{\sigma}X^{n-1}}{\tau X^{n-1}}\right) \to & {}^{\tau}H^{n}\ (X) \\
\quad\downarrow i^{*} & & \uparrow \Delta^{*} & & \downarrow i^{*} \\
\overset{-1}{\tau}H^{n-3}(X) & \overset{j^{*}}{\to} H_1\left(\dfrac{\overset{-1}{\tau}X^{n-3}}{\sigma X^{n-3}}\right) \overset{\partial^{*}}{\to} & {}^{\sigma}H^{n-2}(X) & & \overset{-1}{\sigma}H^{n}\ (X) \to \\
\quad\uparrow \Delta^{*} & & \downarrow i^{*} & & \uparrow \Delta^{*} \\
\to {}^{\tau}H^{n-4}(X) & & \overset{-1}{\tau}H^{n-2}(X) & \to H_1\left(\dfrac{\overset{-1}{\tau}X^{n-2}}{\sigma X^{n-2}}\right) \to & {}^{\sigma}H^{n-1}(X)
\end{array}
$$

Les homomorphismes $J^{\star}\Delta^{\star}\partial^{\star}$ sont les homomorphismes d_2 de notre suite spectrale. $j^{\star}\Delta^{\star}i^{\star-1}\Delta^{\star}\delta$ engendre δ_3 et plus généralement $j^{\star}\Delta^{\star}i^{-1\star}\ldots i^{\star-1}\Delta^{\star}\delta$ où entrent $r-1$ homomorphismes $\Delta^{\star}$ engendre δ_r [*cf.* (2), p. 92].

2. Soient $\mathfrak{X}$ un espace topologique localement compact et paracompact, et F les points fixes d'une transformation t de période k premier.

Nous dirons [*cf.* (5)] qu'un recouvrement $\mathcal{U} = \{U_i\}_{i\in I}$ est de type (*f*) si :

a. les U_i sont permutés entre eux;

b. les U_i qui sont fixes sont ceux qui rencontrent F;

c. l'intersection de deux U_i rencontrant F rencontre aussi F.

A chaque recouvrement de type (*f*) nous associons en suivant la méthode de (3) ou de (4) un complexe X, en considérant les cochaînes de $\mathcal{U}$ à valeur dans un préfaisceau $\mathcal{F}$ sur lequel t opère. Alors $t^{\star}$ commute avec les bords de ce complexe, et l'on peut appliquer tous les résultats de (1) puis, à l'aide d'un lemme généralisant [(5), p. 352], et d'après lequel tout recouvrement $\mathcal{V}$ d'un espace localement compact et paracompact admet un raffinement du type (*f*) qui est de type fini sur F, nous passons à la limite directe pour les recouvrements de type (*f*). Il suffit pour cela de suivre (3) ou (4) en remarquant que les homomorphismes utilisés commutent avec $t^{\star}$. Nous obtenons ainsi un tableau spectral qui donne des invariants du type de Smith attachés au couple ($\mathcal{F}$, t).

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) H. Cartan, *Séminaire de E. N. S.*, 1950-1951 ; H. Cartan et S. Eilenberg, *Homological Algebra*, Princeton, 1956.

(2) R. Deheuvels, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1, février 1955, p. 90-93.

(3) F. Hirzebruch, *Neue topologische Methode in algebraische Geometrie*, Springer, Berlin, 1956.

(4) J. P. Serre, *Ann. Math.*, 61, 1955, p. 197-278.

(5) Smith, dans Lefschetz, *Algebraic Topology*, New-York, 1942.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les positions typiques dans un espace distancié.* Note (*) de MM. **Miloslav Driml** et **Otto Hanš**, présentée par M. Maurice Fréchet.

MM. Maurice Fréchet (1) et Shafik Doss (2) ont donné des définitions des positions typiques d'ordre α et de la moyenne d'un élément aléatoire avec les valeurs dans un espace distancié (D, ρ) :

Définition 1 (Shafik Doss). — Soit $\Gamma(D, X) \subset D$ l'ensemble de tous les éléments γ pour lesquels la relation suivante est valable :

$$\rho(\gamma, \lambda) \leq \mathfrak{M}[\rho(X, \lambda)] \text{ pour tous } \lambda \in D,$$

où X est un certain élément aléatoire et $\mathfrak{M}$ désigne la valeur moyenne de l'expression [ ].

Tout élément $\gamma \in \Gamma(D, X)$ est appelé la moyenne de l'élément aléatoire X.

Définition 2 (Maurice Fréchet). — Soit $\Gamma_\alpha(D, X) \subset D$, $\alpha > 0$, l'ensemble de tous les éléments γ_α pour lesquels il est valable.

$$\mathfrak{M}[\rho^\alpha(X, \gamma_\alpha)] = \inf_{\lambda \in D} \mathfrak{M}[\rho^\alpha(X, \lambda)].$$

Tout élément $\gamma_\alpha \in \Gamma_\alpha(D, X)$ est appelé la position typique d'ordre α de l'élément aléatoire X.

Remarque. — La définition de Shafik Doss est très intéressante puisque, même dans le cas des *nombres* aléatoires, elle a une forme entièrement nouvelle, quoique équivalente à la définition classique. Plus généralement, Shafik Doss a même montré que si l'intégrale $I(D, X)$ de Bochner existe, $I(D, X) \in \Gamma(D, X)$, si D est un espace de Banach, si $\rho(x, y) = \| x - y \|$ pour toute paire $x, y \in D$.

Cependant, dans le cas où D est seulement un espace distancié, comme $D_0 \subset D$ est encore un espace distancié, il nous semble, qu'il est naturel d'exiger que, si $\Gamma(D, X) \subset D_0$ et $\text{Prob}\{X \in D_0\} = 1$, la relation suivante soit valable

$$\text{(A)} \qquad \boxed{\Gamma(D_0, X) = \Gamma(D, X)}$$

ce que nous appellerons propriété (A). En parlant de façon approximative, la propriété (A) signifie que la suppression d'un ensemble de probabilité nulle ne change pas l'ensemble des moyennes.

Cette propriété est possédée par l'intégrale de Bochner, quand les espaces D et D_0 sont des espaces de Banach.

Exemple 1. — Soit

$$D_0 = [-2, 2] \times [-2, 2], \qquad D = D_0 \cup \{(0, 4)\}$$

$$\rho((x_1, x_2), (y_1, y_2)) = \max_{i=1,2} |x_i - y_i|,$$

$$\text{Prob}\{X = (2, -2)\} = \text{Prob}\{X = (-2, 2)\} = \text{Prob}\{X = (2, -2)\} = \text{Prob}\{X = (2, 2)\} = \frac{1}{4}.$$

Alors

$$\Gamma(D, X) = [-1, 1] \times [0, 1],$$

tandis que

$$\Gamma(D_0, X) = [-1, 1] \times [-1, 1].$$

Nous voyons, ainsi, que la propriété (A) n'est pas toujours possédée par la moyenne de Shafik Doss (³).

Il est évident, que les positions typiques de Maurice Fréchet ont des propriétés analogues à la propriété (A).

Les positions typiques ont aussi d'autres rapports avec l'intégrale de Bochner, pourvu que l'espace D soit un espace de Banach. Maurice Fréchet a démontré que $\Gamma_2(L^{(2)}, X) = I(L^{(2)}, X)$, pourvu que l'élément aléatoire X avec ses valeurs dans l'espace $L^{(2)}$ (⁴) soit intégrable dans le sens de Bochner. Par la même méthode, on peut démontrer, que la même égalité a lieu dans l'espace $l^{(2)}$ (⁴).

Il est possible de montrer, que cette égalité n'est pas remplie dans tous les espaces de Banach, comme Maurice Fréchet l'a montré pour l'espace C (⁴) et pour la position typique d'ordre 2.

L'exemple suivant s'occupe d'autres espaces importants de Banach et donne les positions typiques pour tous les ordres $\alpha > 0$. Chacune de ces positions diffère de l'intégrale de Bochner.

Exemple 2. — Soit X, un élément aléatoire, qui ne prend que les valeurs e_1, e_2, e_3, ..., où $e_1 = (1, 0, 0, \ldots)$, $e_2 = (0, 1, 0, \ldots)$, $e_3 = (0, 0, 1, 0, \ldots)$, ... avec les probabilités $p_1, p_2, \ldots \left(\sum_{i=1}^{\infty} p_i = 1 \text{ et } 0 < p_i \leq 1/2,\ i = 1, 2, \ldots\right)$.

Alors l'intégrale de Bochner existe et l'on a

$$I(m, X) = I(c, X) = I(c_0 X) = (p_1, p_2, \ldots),$$

considérant les éléments e_i comme les éléments d'un des espaces m, c et c_0 (⁴).

Dans l'espace c_0, l'ensemble $\{e_j : p_j = \max_{i \geq 1} p_i,\ j = 1, 2, \ldots\}$ coïncide avec l'ensemble $\Gamma_\alpha(c_0, X)$, $0 < \alpha \leq -\log_2\left(1 - \max_{i \geq 1} p_i\right) = 2\beta$, et $\Gamma_\alpha(c_0, X) = \emptyset$ pour tous les ordres $\alpha > 2\beta$.

Dans les espaces m et c nous avons

$$\Gamma_\alpha(m, X) = \Gamma_\alpha(c, X) = \Gamma_\alpha(c_0 X) \qquad \text{pour} \quad 0 < \alpha < 2\beta,$$

$$\Gamma_\alpha(m, X) = \Gamma_\alpha(c, X) = \left\{\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \ldots\right)\right\} \qquad \text{pour } \alpha > 2\beta,$$

$$\Gamma_{2\beta}(m, X) = \Gamma_{2\beta}(c, X) = \Gamma_\beta(c, X) \cup \Gamma_{3\beta}(c, X).$$

(*) Séance du 24 février 1958.

(¹) M. Fréchet, *Ann. Inst. Poincaré*, 10, 1948, p. 215-310.

(²) S. Doss, *Bull. Sc. math.*, 73, 1949, p. 48-72.

(3) Nous avons expédié une copie de cette Note à M. Shafik Doss à titre d'information avant de présenter notre Note. Nous ne savons si cette copie lui est parvenue.

(4) Les définitions des espaces m, c, c_0, $l^{(p)}$, $L^{(p)}$, C sont données dans le livre de Stefan Banach, *Théorie des opérations linéaires*, Warszawa, 1932.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la prévision linéaire des processus stochastiques vectoriels à densité spectrale bornée (détermination de la fonction génératrice).* Note (*) de MM. **Norbert Wiener** et **Pesi Masani**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Détermination de la fonction caractéristique, résolvant le problème de la prévision pour un processus stochastique vectoriel, stationnaire et discret, dont les valeurs caractéristiques de la matrice de densité spectrale et de son inverse sont bornées.

Dans une Note précédente (1) nous avons ramené à la détermination d'une fonction génératrice $\mathbf{\Phi}$, le problème de prévision pour un processus stochastique discret, stationnaire et vectoriel, de dimension q, dont les valeurs caractéristiques de la matrice de densité spectrale ainsi que son inverse sont bornées. La détermination de $\mathbf{\Phi}$ est un problème difficile parce que la multiplication des matrices n'est pas commutative. Nous conserverons ci-dessous les notations et la numération des équations de la Note précédente.

De 3.1 :

$$\left\| \frac{2}{\lambda+\lambda'}\mathbf{F}'(e^{i\theta}) - \mathbf{I} \right\|_B \leq \frac{\lambda'-\lambda}{\lambda'+\lambda} < 1,$$

où l'indice B réfère à la norme de Banach. Si $\tilde{\mathbf{f}}_n = \sqrt{\{2/(\lambda+\lambda')\}}\,\mathbf{f}_n$, alors les fonctions génératrices seront unies par $\tilde{\mathbf{\Phi}} = \sqrt{\{2/(\lambda+\lambda')\}}\,\mathbf{\Phi}$. Si nous supposons la condition 3.1, il s'ensuit qu'il n'y a aucune perte de généralité en supposant que

$$(4.1) \qquad \mathbf{F}'(e^{i\theta}) = \mathbf{I} + \mathbf{M}(e^{i\theta}), \qquad |\mathbf{M}(e^{i\theta})|_B \leq \mu < 1.$$

Nous définissons maintenant l'opérateur linéaire $\mathfrak{P}$ de L_2 dans L_2^+ par

$$(4.2) \qquad \mathfrak{P}(\mathbf{\Psi}) = (\mathbf{\Psi}\mathbf{M})_+, \qquad \mathbf{\Psi} \in L_2.$$

D'après (4.1) $|\mathfrak{P}|_B \leq \mu < 1$, et donc si $\mathfrak{T}$ est l'opérateur identique,

$$(4.3) \qquad (\mathfrak{T}+\mathfrak{P})^{-1} = \mathfrak{T} - \mathfrak{P} + \mathfrak{P}^2 - \mathfrak{P}^3 + \ldots,$$

où la série converge selon l'algèbre de Banach d'opérateurs linéaires, bornés sur L_2. La relation suivante montre immédiatement la signification de l'opérateur $\mathfrak{P}$ [qui réconcilie les idées de (2) et de (3)] pour notre problème :

$$(4.4) \qquad (\mathfrak{T}+\mathfrak{P})(\sqrt{\mathbf{G}}\,\mathbf{\Phi}^{-1}) = \mathbf{I}.$$

Pour le démontrer, soit $\mathbf{\Psi} = \sqrt{\mathbf{G}}\mathbf{\Phi}^{-1}$. Alors par 3.2$(a)$ $\mathbf{\Psi} \in L_2^{0+}$, et $\mathbf{\Psi}(0) = \mathbf{I}$, car $\mathbf{\Phi}(0) = \sqrt{\mathbf{G}}$. Donc $\mathbf{\Psi} = \mathbf{I} + \mathbf{\Psi}_+$. Puisque $\mathbf{I} + \mathbf{M} = \mathbf{\Phi}\mathbf{\Phi}^\star$, nous avons $\mathbf{\Psi} + \mathbf{\Psi}\mathbf{M} = \sqrt{\mathbf{G}}\mathbf{\Phi}^\star \in L_2^{0-}$. Donc $\mathbf{\Psi}_+ + (\mathbf{\Psi}\mathbf{M})_+ = 0$, c'est-à-dire $(\mathfrak{T} + \mathfrak{P})\mathbf{\Psi} = \mathbf{I}$.

De (4.3) il s'ensuit que si nous posons

$$(4.5) \qquad \mathbf{\Psi} = (\mathfrak{T} + \mathfrak{P})^{-1}(\mathbf{I}) = \mathbf{I} - \mathbf{M}_+ + (\mathbf{M}_+\mathbf{M})_+ - \{(\mathbf{M}_+\mathbf{M})_+\mathbf{M}\}_+ + \ldots,$$

nous avons

$$(4.6) \qquad \mathbf{G} = \mathbf{\Psi}(\mathbf{I} + \mathbf{M})\mathbf{\Psi}^*, \qquad \mathbf{\Phi}^{-1} = \sqrt{\mathbf{G}^{-1}}\,\mathbf{\Psi}.$$

Dans ([4]), 7.10(A) nous avons seulement pu unir les déterminants de $\mathbf{G}$ et $\mathbf{F}'$. Nous possédons maintenant une relation entre ces quantités, elles-mêmes, suggérée dans ([4]), § 8, et aussi une relation entre $\mathbf{\Phi}$ et $\mathbf{F}'$, *cf.* (4.1).

Un procédé de calcul pour déterminer le préviseur à partir des matrices de covariance $\mathbf{\Gamma}_k$ s'obtient facilement de 3.2(b), en employant (4.5) et (4.6). Ainsi on résout le problème de prévision pour les processus qui satisfont à (3.1)

En prenant l'inverse dans la première équation de (4.6) on obtient

$$\mathbf{I} + \mathbf{M} = \mathbf{\Psi}^{-1}\mathbf{G}(\mathbf{\Psi}^{-1})^* = (\mathbf{\Psi}^{-1}\sqrt{\mathbf{G}})(\mathbf{\Psi}^{-1}\sqrt{\mathbf{G}})^*.$$

Puisque $\mathbf{\Psi}^{-1} = \mathbf{\Phi}\sqrt{\mathbf{G}^{-1}} \in L_2^{0+}$, nous avons une méthode explicite pour la factorisation de $\mathbf{I} + \mathbf{M}$ en une fonction intérieure et une fonction extérieure. Cette méthode s'étend au cas où les valeurs de $\mathbf{M}$ ne sont pas hermitiennes. Dans le cas hermitien nous avons :

4.7. Théorème d'unicité. — *Si*

(i) $$\mathbf{\Phi},\ \mathbf{\Phi}^{-1},\ \mathbf{\Psi},\ \mathbf{\Psi}^{-1} \in L_2^{+0} \text{ sur } C,$$

(ii) $$\mathbf{\Phi}(e^{i\theta})\mathbf{\Phi}^*(e^{i\theta}) = \mathbf{\Psi}(e^{i\theta})\mathbf{\Psi}^*(e^{i\theta}) \quad \text{p. p.},$$

alors il existe une matrice unitaire $\mathbf{U}_0$, *telle que*

$$\mathbf{\Phi}(e^{i\theta}) = \mathbf{\Psi}(e^{i\theta})\mathbf{U}_0 \quad \text{p. p.}$$

De plus, $\mathbf{U}_0 = \mathbf{I}$ *si* $\mathbf{\Phi}_+(0)$, $\mathbf{\Psi}_+(0)$ *sont égales ou si elles sont définies positives.*

Ces résultats seront développés dans un autre périodique.

(*) Séance du 10 mars 1958.

([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1492.
([2]) P. Masani, *Proc. London. Math. Soc.*, 6, 1956, p. 59-69.
([3]) N. Wiener, *Comment. Math. Helv.*, 29, 1955-1959, p. 111.
([4]) N. Wiener et P. Masani, *Acta Mathematica*, 98, 1957, p. 111 et 150.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *L'écoulement de l'air à grande vitesse dans un tuyau cylindrique.* Note de M. **Roger Depassel**, transmise par M. Henri Villat.

En vue du calcul du régime d'écoulement correspondant à la couche limite turbulente qui fera l'objet d'une publication ultérieure, il s'agit de faire le choix d'un profil de vitesse simple, approchant au mieux les valeurs expérimentales : c'est le profil en loi de puissance

$$\frac{u}{u_\delta} = \left(\frac{y}{\delta}\right)^{\frac{1}{n}}.$$

Étant donné les approximations faites dans l'élaboration des équations de base, il ne semble pas indiqué d'utiliser, pour le calcul des différentes épaisseurs de couche limite, un profil mixte plus correct, logarithmique près de la paroi, parabolique au bord de la couche limite.

Les mesures expérimentales montrent (1) que l'exposant $1/n$ est essentiellement variable et ne saurait être considéré comme constant même dans une première approximation. Il s'agit donc d'obtenir par des formules relativement simples, les épaisseurs de couche limite δ^*, θ et θ^* (déplacement, perte de quantité de mouvement, perte d'énergie) en fonction de n et du nombre de Mach M. Comme l'a fait remarquer Eckert (2) les épaisseurs de couche limite sont facilement calculables pour le profil de vitesse considéré et nous exploitons au maximum cette possibilité. Soit à calculer :

$$d_1 = \int_0^\delta \left(1 - \frac{\rho u}{\rho_\delta u_\delta}\right)\left(1 - \frac{y}{R}\right) dy,$$

c'est-à-dire

$$d_1 = \delta \int_0^1 \left(1 - \frac{\rho u}{\rho_\delta u_\delta}\right)\left(1 - \frac{y}{\delta}\frac{\delta}{R}\right) d\left(\frac{y}{\delta}\right).$$

En posant

$$\frac{u}{u_\delta} = \bar{u}, \qquad \frac{\rho}{\rho_\delta} = \bar{\rho}, \qquad \frac{d_1}{\delta} = \bar{d}_1, \qquad \frac{y}{\delta} = \bar{y}, \qquad \frac{\gamma - 1}{2} M^2 = \alpha,$$

on obtient

$$\bar{d}_1 = 1 - \int_0^1 \bar{\rho}\bar{u}\, d\bar{y} - \frac{\delta}{R}\left(\frac{1}{2} - \int_0^1 \bar{\rho}\bar{u}\bar{y}\, d\bar{y}\right).$$

Dans le cas du non-transfert de chaleur

$$\bar{\rho} = \frac{1}{1 + \alpha(1 - \bar{u}^2)}$$

et

$$\bar{d}_1 = 1 - n I_n - \frac{\delta}{2R}(1 - 2n I_{2n}).$$

De même

$$d_2 = n(I_n - I_{n+1}) - \frac{\delta}{2R} 2n(I_{2n} - I_{2n+1}),$$

$$d_3 = n(I_n - I_{n+2}) - \frac{\delta}{2R} 2n(I_{2n} - I_{2n+2}).$$

Les calculs se réduisent à celui de

$$I_n = \int_0^1 \frac{u^n}{1+\alpha(1+\overline{u}^2)} d\overline{u}.$$

Il est clair que toutes les valeurs de I_n se déduisent de I_0 et I_1 par la relation de récurrence

$$I_n = \frac{1}{\alpha}\left[-\frac{1}{n-1} + (1+\alpha) I_{n-2}\right]$$

avec

$$I_0 = \frac{1}{2\alpha\sqrt{\lambda}} \mathrm{Log} \frac{\sqrt{\lambda}+1}{\sqrt{\lambda}-1} \qquad \left(\lambda = \frac{1+\alpha}{\alpha}\right),$$

$$I_1 = \frac{1}{2\alpha} \mathrm{Log}(1+\alpha).$$

Du point de vue pratique, cette manière d'opérer n'est pas convenable car la précision des termes calculés diminue très rapidement. Il est préférable d'utiliser un développement en α ou fonction de α. On obtient ainsi :
pour n pair

$$I_n = \frac{1}{1+\alpha} \sum_{k=0}^{k=\infty} \frac{\beta^k}{2k+n+1} \qquad \text{avec } \beta = \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

pour n impair $(n = 2p+1)$

$$I_n = \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{k=\infty} (-1)^k \frac{p!\,\alpha^k}{(k+1)(k+2)\ldots(k+p+1)}.$$

Nous avons calculé I_n pour n allant de 0 à 24 par valeurs entières, pour différentes valeurs de $M < 1$ ainsi que δ_n^*, θ_n, θ_n^*.

En vue des calculs ultérieurs, il importe d'avoir des relations plus maniables pour δ_n^*, θ_n et θ_n^*. En se basant sur le fait que pour un fluide incompressible, ces grandeurs sont données par

$$\delta_n^* = \frac{1}{n+1}, \qquad \theta_n = \frac{n}{(n+1)(n+2)}, \qquad \theta_n^* = \frac{2n}{(n+1)(n+3)},$$

nous avons adopté les relations approchées suivantes :

$$\delta_n^* = \frac{1+aM^2}{n+bM^2+1}, \qquad \theta_n = \frac{n+cM^2}{(n+cM^2+1)(n+cM^2+2)},$$

$$\theta_n^* = \frac{2(n+dM^2)}{(n+dM^2+1)(n+dM^2+3)},$$

avec

$$a = 0{,}373; \qquad b = 0{,}69; \qquad c = 0{,}73; \qquad d = 0{,}79.$$

La comparaison entre ces valeurs approchées et les valeurs exactes calculées précédemment indique un accord excellent (écart inférieur à 1/1000^e) dans le domaine envisagé $6 \leq n \leq 24$, $0 \leq M \leq 1$. Un autre avantage non négligeable en vue des applications numériques est que ces formules approchées permettent le calcul des épaisseurs de couche limite pour des valeurs non entières de n, que ne saurait fournir le calcul exact.

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 376.
(2) H. U. Eckert, *Journ. Aéro. Sc.*, Septembre 1950.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le calcul approché de la houle irrotationnelle.* Note de M. **Pierre Jolas**, présentée par M. Henri Villat.

On se propose ici d'expliciter par des moyens élémentaires les formules de Stokes (1) utilisées pour le calcul approché de l'onde plane, périodique, irrotationnelle, permanente d'amplitude fine. On retrouve ainsi par une voie directe des propriétés signalées par Struik (2) et l'on rattache à un même raisonnement plusieurs résultats de Daubert (3) et de Peney et Price (6).

Notations. — Soient : Oxy un repère rectangulaire lié à l'onde : Oy orienté suivant la verticale ascendante passant par une crête ; Ox pris suivant le fond dans le sens de la célérité de l'onde. λ et A, λ_n et A_n respectivement longueur d'onde et amplitude du fondamental et des harmoniques de la houle ; H, profondeur moyenne du liquide, $f(z) = \varphi + i\psi$ potentiel complexe du mouvement, (D) le rectangle $0 \leq \psi \leq \psi_0$; $-c\lambda/2 \leq \varphi \leq c\lambda/2$ image par $f(z)$ de l'élément d'onde $-\lambda/2 \leq x \leq \lambda/2$, introduisons les variables sans dimensions

$$\omega_1 = \frac{2\pi A}{\lambda}, \qquad \xi = \frac{2\pi X}{\lambda}, \qquad \eta = \frac{2\pi Y}{\lambda}, \qquad h = \frac{2\pi H}{\lambda},$$

$$\omega_n = \frac{2\pi A_n}{\lambda}, \qquad \alpha = \frac{2\pi\varphi}{c\lambda}, \qquad \beta = \frac{2\pi\psi}{c\lambda}$$

et posons

$$C_n = \operatorname{ch} n\beta, \qquad c_n = \cos n\alpha,$$
$$S_n = \operatorname{sh} n\beta, \qquad s_n = \sin n\alpha.$$

Soit D′ l'image de D dans le plan (α, β) ; la fonction inconnue $\zeta = \zeta(f)$ peut se développer sous forme condensée grâce à la convention de l'indice muet λ :

$$(1) \qquad \begin{cases} \xi = -\alpha - \omega_n C_n s_n, \\ \eta = \beta + \omega_n S_n c_n \qquad (n = 1, 2, \ldots, \infty), \end{cases}$$

où les ω_n sont les inconnues du problème, fonctions holomorphes pour $\varepsilon\,(\varepsilon = \omega_1 S_1)$ assez petit, telles que $\omega_n(0) = 0$, et où les séries de Fourier du

second membre sont dérivables autant de fois qu'il est nécessaire dans D et sur sa frontière. La condition à la surface libre exprimant la constance de la pression et l'égalité à h de la profondeur moyenne s'écrivent

$$(2)\quad \begin{cases} (\eta + k)\left[\left(\dfrac{\partial\xi}{\partial\alpha}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial\eta}{\partial\alpha}\right)^2\right] + \dfrac{\pi c^2}{3\lambda} = 0, \\ \beta + n\dfrac{\omega_n^2}{2}S_1 C_1 = h, \quad \beta = \beta_0. \end{cases}$$

En portant alors dans (2) les valeurs ξ et η et transformant le résultat en série de Fourier en S_n et C_n on obtient le système infini d'équations vérifié par les inconnues : c, ω_n, k et β_0. A notre connaissance, le résultat de cette transformation n'a jamais pu être explicité. Nous y parvenons grâce à l'artifice élémentaire suivant, posons

$$\omega_{-n} = \omega_n, \qquad \gamma = \alpha + i\beta, \qquad \bar{\gamma} = \alpha - i\beta,$$

(1) s'écrit alors

$$\xi = -\alpha + \frac{\omega_n}{4i}\left(e^{in\gamma} - e^{in\bar{\gamma}}\right)$$

$$\eta = -\beta - \frac{\omega_n}{4i}\left(e^{in\gamma} + e^{in\bar{\gamma}}\right) \qquad (n = -\infty, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, +\infty),$$

en sorte que (2) peut être explicité sous la forme

$$(3)\quad 0 = k - \beta_0 + \frac{\pi c^2}{3\lambda} + \frac{1}{2}(k - \beta_0)\, n^2\omega_n^2 C_{2n} - \frac{n}{2}\omega_n^2 S_{2n}$$
$$+ c_t\Big\{\omega_t(S_t - 2(k-\beta_0)\, t C_t) + (k-\beta_0)\big(n(n-t)\, C_{2n-t}\,\omega_n\omega_{n-t}$$
$$- S_t\left(\frac{n}{2}\omega_n\omega_{t-n} + \frac{n}{2}\omega_n\omega_{t+n}\right) + \left[S_{2n-t}\,\omega_n\omega_{t-n} - S_{2n+t}\,\omega_n\omega_{t+n}\right]\frac{n}{2}$$
$$+ \frac{np}{4}\omega_n\omega_p\big[(S_{2p-t} + S_{2n-t})\,\omega_{t-n-p} - (S_{2n+t} + S_{2p+t})\,\omega_{t+n+p}$$
$$+ \omega_{t+n-p}(S_{2n+t} - S_{2p-t}) - \omega_{t-n+p}(S_{2n-t} - S_{2p+t})\big]\Big\}$$
$$+ C_{2t}\frac{1}{2}t^2\omega_t^2 \qquad (n, p, t = 1, 2, \ldots, \infty).$$

Les solutions de (3) possèdent les propriétés résumées par les formules

$$(4)\quad \begin{cases} k = k_0 + \varepsilon^2 k_2 + \varepsilon^4 k_4 + \ldots \\ \omega_n = \varepsilon^n(\omega_{n0} + \omega_{n2}\varepsilon^2 + \ldots), \end{cases}$$

où les ω_{np} sont des constantes à déterminer.

a. On montre que $\omega_n \sim \varepsilon^n$; la forme même de (3) prouve que $\omega_n \sim \varepsilon^2$ au moins pour $n \geqq 2$. Si donc on vérifie que $\omega_t \sim \varepsilon^t$ pour $t \leqq t_0$ et $\omega_t \sim \varepsilon^{t_0}$ au moins pour $t \geqq t_0$, on voit par exemple qu'un terme de plus bas degré en ε_{t_0+1} parmi les termes non linéaires de la série en ω_{t_0+1} est $\omega_1\omega_0 \sim \varepsilon^{t_0+1}$ et que

$$\omega_{t_0+n} \sim \varepsilon^{t_0+1} \qquad \text{au moins pour} \quad n > 0.$$

b. Pour $t = t_0$ le développement de ω_{t_0} ne contient que des termes du type $\omega_n \omega_{t_0+n} \sim \varepsilon^{t_0+2n}$ et $\omega_p \omega_q \omega_{t_0+p+q} \sim \varepsilon^{t_0+2p+2q}$, d'où la règle de parité résumée par (4). Ces propriétés énoncées sans démonstration par (1) et (5) sont démontrées dans ([2]) et ([3]) d'une manière beaucoup moins élémentaire.

De (3) et (4) on déduit un algorithme régulier pour le calcul des lois de la houle irrotationnelle, exacte à ε^n, n étant fixé d'avance. La marche à suivre est plus simple que celle de ([2]) et ([3]). Notons que les raisonnements précédents sont applicables au cas d'une houle rotationnelle ([4]) et au clapotis ([5]). Nous avons fait le calcul jusqu'à l'ordre 4. Les résultats coïncident avec ceux donnés par Stokes et Struik jusqu'à l'ordre 3.

([1]) STOKES, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1951, p. 259-284.
([2]) STRUIK, *Math. Ann.*, 1926, p. 599-634.
([3]) DAUBERT, *These* (sous presse).
([4]) STRETINSKI, *Ann. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 5, 1952, p. 688-698.
([5]) PENEY et PRICE, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1951, p. 254-284.

HYDRAULIQUE. — *Principes d'analogie électrique pour l'étude des coefficients de débit d'infiltration sous un barrage*. Note (*) de MM. **JEAN NOUGARO**, **JEAN GRUAT** et **JEAN-JACQUES COMIER**, transmise par M. Léopold Escande.

Principes de l'étude par analogie électrique du coefficient de débit d'infiltration sous le radier d'un barrage muni ou non de parafouilles. Exposé de diverses analogies susceptibles d'être utilisées.

Nous nous sommes proposé d'effectuer une étude systématique sur l'influence de divers types de parafouilles sur le coefficient α de débit d'infiltration sous le radier d'un barrage.

La méthode employée pour résoudre ce problème est basée sur l'analogie qu'on peut réaliser entre les phénomènes de filtration et ceux de la propagation de courants électriques dans un milieu conducteur. Ces deux phénomènes obéissent en effet tous deux à l'équation de Laplace.

Rappelons les principes généraux de cette analogie.

Le potentiel hydrodynamique Φ satisfait à cette équation pour un écoulement plan

$$\Delta\Phi = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = 0.$$

Le vecteur vitesse d'écoulement $\vec{W}$ est donné par

$$\vec{W} = \overrightarrow{\text{grad}}\,\Phi.$$

La fonction de courant Ψ satisfait également à la relation

$$\Delta\Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = 0.$$

Si l'on considère un corps conducteur d'épaisseur e, de viscosité ρ, le potentiel électrique V et la fonction de courant Λ obéissent à l'équation de Laplace

$$\Delta V = 0, \qquad \Delta \Lambda = 0,$$

le vecteur densité de courant i est défini par

$$\vec{i} = -\frac{1}{\rho}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,V.$$

L'analogie directe consiste à poser

$$\Phi = -V, \qquad \Psi = -\frac{e}{\rho}\Lambda.$$

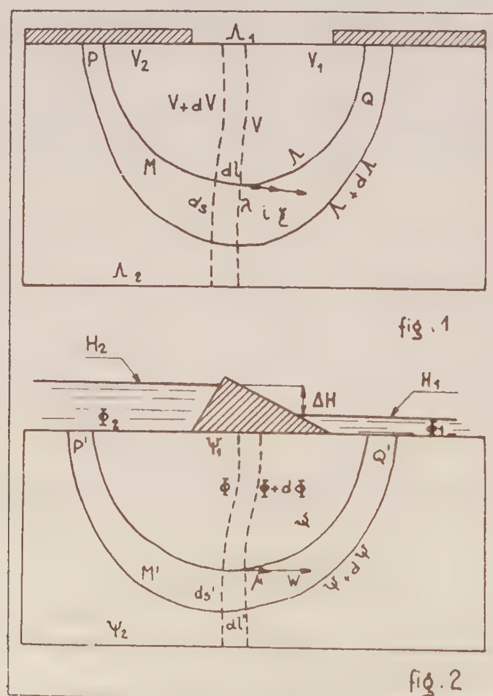
Il en résulte que

$$\vec{W} = \rho\vec{i}.$$

L'analogie inverse s'exprime par

$$\Phi = \frac{\rho}{e}\Lambda, \qquad \Psi = -V.$$

Le modèle à étudier est représenté à une certaine échelle par un corps conducteur, plan de forme voulue. On matérialise soit deux lignes équipoten-



tielles hydrauliques (analogie directe) soit deux lignes de courant (analogie inverse). Le tracé des équipotentielles ou des lignes de courant se fait par méthode de zéro.

En nous basant sur cette théorie générale, nous proposons un principe de calcul analogique du coefficient de débit α.

Considérons le modèle sur papier télédeltos (*fig.* 1) et soit un tube élémentaire de courant PMQ. Sur un élément de ce tube on peut écrire

$$\vec{i} = \frac{1}{\rho}\vec{\mathcal{E}}, \qquad \text{avec} \quad \vec{\mathcal{E}} = -\overrightarrow{\text{grad}}\,\mathrm{V},$$

$\vec{i}$ est le vecteur densité de courant ;

$\vec{\mathcal{E}}$ le champ électrique.

En désignant par $\vec{\lambda}$ le vecteur unitaire tangent à la ligne de courant Λ, la relation précédente permet d'écrire

$$\vec{\mathcal{E}} = \rho\vec{i} = \rho i\vec{\lambda}.$$

En désignant par $d\mathrm{I}$ l'intensité de courant à travers ds, on a

$$i = \frac{d\mathrm{I}}{ds},$$

soit

$$-d\mathrm{V} = \vec{\mathcal{E}}\,\vec{dl} = \vec{\mathcal{E}}.\vec{\lambda}\,dl$$

et

$$-d\mathrm{V} = \rho\frac{d\mathrm{I}}{ds}dl = d\mathrm{I}\frac{\rho\,dl}{ds}.$$

En étendant cette relation :

au tube de courant :

$$\mathrm{V}_2 - \mathrm{V}_1 = \rho\,d\mathrm{I}\int_2^1 \frac{dl}{ds};$$

au modèle complet :

$$\rho\,\mathrm{I}_0 = \frac{\mathrm{V}_2 - \mathrm{V}_1}{\int_s \left| \int \frac{dl}{d_0} \right|};$$

I_0 étant l'intensité du courant qui traverse le modèle.

Considérons le même modèle, mais du point de vue hydraulique (*fig.* 2) avec des notations correspondantes, on aura

$$d\Phi = \vec{\mathrm{W}}\,\vec{dl'} = \mathrm{W}\,\vec{\mu}.\,dl'\,\vec{\mu}$$

$\vec{\mu}$ étant le vecteur unitaire tangent à la ligne de courant Ψ, $\mathrm{W} = (dq/ds')$ permet d'écrire

$$d\Phi = \frac{dq}{ds'}dl'.$$

En étendant cette relation :

au tube de courant :

$$\Phi_1 - \Phi_2 = dq \int_{2'}^{1'} \frac{dl'}{ds'};$$

au modèle complet :

$$q = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{\int_S \left| \int_{2'}^{1'} \frac{dl'}{ds'} \right|}.$$

Si l'on établit une analogie directe, en assurant des valeurs aux limites $V_1 = -\Phi_1$ et $V_2 = -\Phi_2$, on pourra écrire :

$$\frac{\rho I_0}{V_2 - V_1} = \frac{q}{\Phi_1 - \Phi_2}.$$

Or, comme

$$\Phi = -\Lambda H,$$

H étant la charge totale et Λ le coefficient de perméabilité on obtient la relation

$$q = \frac{\rho I_0}{V_0} A \Delta H,$$

en désignant par ΔH la différence de charge.

On met en évidence le coefficient de débit

$$\alpha = \frac{\rho I_0}{V_0}$$

qui peut être facilement mesuré.

Cette méthode permet également une détermination rapide de la vitesse et de la pression en un point quelconque de l'écoulement.

La relation $\overrightarrow{W} = -\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, V$ peut s'écrire le long d'une ligne de courant

$$\overrightarrow{W} = -\frac{\partial V}{\partial \lambda} \vec{\lambda}$$

et

$$u = -\frac{\partial V}{\partial x}, \qquad v = -\frac{\partial V}{\partial y}.$$

On montre de la même manière que la pression peut être définie par la relation

$$\frac{p}{\varpi} = \frac{V}{V},$$

en prenant comme origine la cote du radier du barrage.

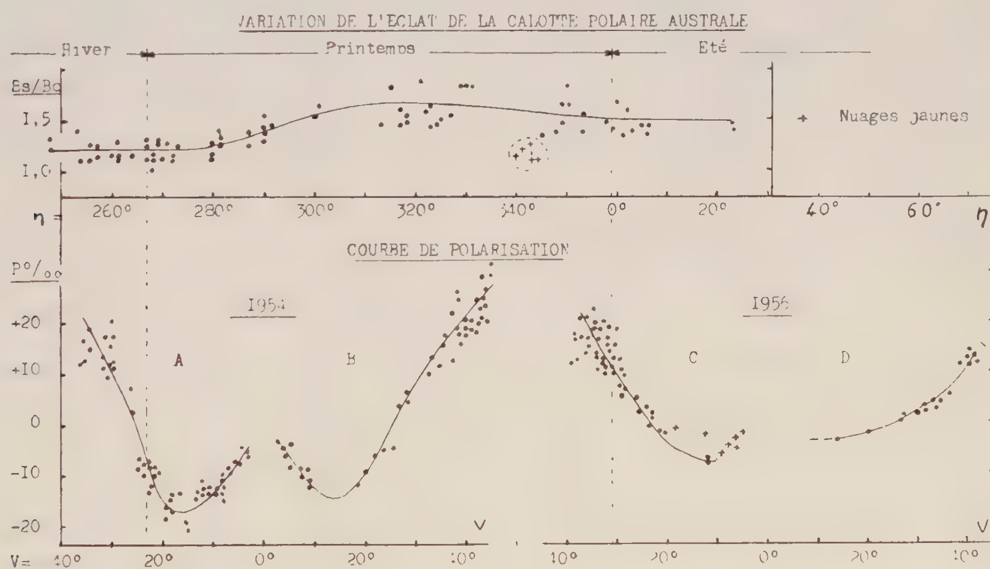
Ces principes permettent de réaliser un calculateur analogique.

(*) Séance du 10 mars 1958.

PHYSIQUE PLANÉTAIRE. — *Étude polarimétrique et photométrique de la calotte polaire et des régions sombres de la planète Mars.* Note (*) de M. **Jean H. Focas**, présentée par M. André Danjon.

L'éclat du dépôt polaire est 1,3 fois celui du nuage qui le recouvre en hiver. Le contraste des taches circumpolaires et tempérées montre des variations saisonnières plus fortes que celui des régions équatoriales et qui se propagent des pôles vers l'équateur depuis la fin du printemps à une vitesse de 36 km par jour.

J'ai mesuré la polarisation de la lumière sur les différentes régions de la planète Mars au Pic-du-Midi en 1954 et 1956 [polarimètre Lyot (1), lunette de 60 cm (2), 1 439 mesures en 78 nuits] ainsi qu'à l'Observatoire d'Athènes (polarimètre Lyot, lunette de 40 cm, 563 mesures en 52 nuits). A l'Observatoire de Meudon j'ai déterminé le contraste des taches martiennes, par rapport aux régions claires voisines du centre du disque, supposées invariables [photomètre à franges (3), (4), 237 clichés pris au Pic-du-Midi par M. H. Camichel principalement, M. A. Dollfus et moi-même, 2 500 mesures, $\lambda = 5\,800$ Å].



Calotte polaire australe. — La partie A de la figure 1 se rapporte à la région polaire Sud complètement recouverte du nuage hivernal. La courbe de polarisation présente un minimum prononcé de — 0,020 et caractérise un voile opaque de cristaux de glace (5). La courbe photométrique montre que le nuage a un éclat faible.

— Dans la partie B, au début du printemps, le nuage est devenu moins

Lat.	Région.	Maximum. Bs/Bc.	Maximum. Longitude hélioc.	Minimum. Bs/Bc.	Minimum. Longitude hélioc.	Longitude hélioc., limites des mesures.	
—65°......	Depress. Hellespont.	0,48	343°	0,66	322°	322° à	7°
—60	Mare Australe	0,52	23	0,80	280	280	23
—57	Mare Chronium	0,56	353	0,67	328	328	353
—40	Noachis	0,80	268	1,10	6	246	6
—45	Argyre I	0,73	261	1,25	0	227	0
—45	Dia	1,06	23	1,15	0	343	23
—45	Phæthontis	0,86	290	1,00	0	290	0
—45	Electris	0,70	277	1,00	355	233	359
—45	Eridania	0,70	268	1,00	350	233	353
—40	Hellas	0,77	267	1,25	30	231	30
—40	Aonius Sinus	0,55	0	0,67	353	353	23
—40	Hellespontus	0,60	323	0,82	348	247	348
—40	Bosporos Gemmatos	0,57	22	0,67	281	281	22
—30	Mare Sirenum	0,47	273	0,70	248	248	332
—40	Thaumasia	0,60	24	0,88	228	228	24
—20	Mare Cimmerium	0,50	220	—	—	—	—
		0,50	352	0,60	250	220	350
—28	Solis Lacus	0,45	0	0,65	257	257	24
—20	Mare Erythræum	0,53	24	0,70	340	320	24
—22	Pandoræ Fretum	0,55	8	0,72	318	318	8
—20	Mare Tyrrhenum	0,52	28	0,70	231	231	28
—22	Mare Serpentis	0,47	30	0,58	350	263	30
—10	Auroræ Sinus	0,47	23	0,63	322	227	23
—10	Margaritifer Sinus	0,48	227	0,60	200	200	28
		0,53	7	0,60	318		
— 9	Sinus Sabæus	0,45	28	0,60	246	228	28
— 8	Sinus Meridiani	0,44	230	—	—	—	—
		0,43	30	0,60	200	182	30
— 8	Tithonius Lacus	0,67	280	0,75	247	206	25
		0,70	0	0,75	343		
+ 5	Syrtis Major	0,43	10	0,50	326	180	10
		0,43	246	0,57	180		
+20	Trivium Charontis	0,50	220	0,68	290	220	352
+18	Lunæ Lacus	0,60	23	0,83	228	228	23
+30	Niliacus Lacus	0,57	228	0,68	292	200	292
+45	Utopia	0,58	268	0,72	290	220	330
+45	Mare Acidalium	0,47	228	0,62	200	200	262
+45	Propontis	0,60	222	0,70	258	222	258
+40	Ismenius Lacus	0,60	229	0,68	240	229	240
+45	Boreosyrtis	0,60	234	0,73	287	187	290

opaque; la calotte blanche, en partie visible par transparence, augmente l'éclat de la région et diminue la polarisation résultante.

— La partie C, à la fin du printemps, montre le fait d'un voile encore plus ténu; des formations nuageuses plus denses persistent en certaines

régions de la bordure de la calotte australe, comme dans le cas de la calotte boréale ([6]).

— En été, partie D, la calotte dégagée, montre un éclat 1,3 fois plus fort que celui du nuage polaire hivernal. La polarisation est devenue très faible, confirmant la présence d'un dépôt de givre dégagé de voile.

Régions sombres. — Les brillances Bs au voisinage du méridien central, rapportées à celles des régions claires Bc, au centre du disque, sont résumées dans la table.

Régions boréales et australes (lat. entre ± 30° et ± 60°). Le contraste montre *des valeurs maxima* entre la fin du printemps dès que le nuage polaire se résorbe, jusqu'au milieu de l'été. L'amplitude de la variation décroît pour des distances aux pôles croissantes et se présente plus forte dans l'hémisphère austral.

Régions équatoriales (lat. entre + 25° et — 25°). — Elles changent d'intensité suivant une loi moins simple. *Solis Lacus*, *Pandoræ Fretum*, *Syrtis Major*, par exemple, montrèrent une amplitude d'assombrissement assez forte, tandis que *Mare Cimmerium* ou *Margaritifer Sinus* ont moins varié. Ces phénomènes pourraient résulter d'une influence combinée des changements saisonniers relatifs aux deux hémisphères.

Noachis, *Argyre I*, *Dia*, *Phæthontis*, *Electris*, *Eridania*, montrèrent une augmentation du contraste au début du printemps austral et ensuite elles blanchirent vers le début de l'été; leurs courbes de polarisation montrant des minima de — 3 à — 4/1000ᵉ pour l'angle de vision de 15° pourraient caractériser un sol partiellement couvert de légers dépôts de givre.

Les valeurs maxima du contraste des régions sombres montrent une propagation de l'assombrissement depuis le pôle vers les régions équatoriales à une vitesse variable autour d'une valeur moyenne de 36 km par jour, depuis la fin du printemps jusqu'au milieu de l'été.

(*) Séance du 10 mars 1958.
([1]) B. Lyot, *Thèse*, Paris, 1924.
([2]) B. Lyot, *L'Astronomie*, 1953, p. 1.
([3]) A. Dollfus, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1458.
([4]) A. Dollfus, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1833.
([5]) A. Dollfus, *Thèse*, Paris, 1955, p. 99 (supplément *Ann. Asph.*).
([6]) A. Dollfus, *Thèse*, Paris, 1955, p. 80 et 106 (supplément *Ann. Asph.*).

PHYSIQUE COMÉTAIRE. — *Sur une relation possible entre une variation secondaire d'éclat de la comète 1957c (Encke) et l'activité solaire.* Note (*) de M. **Andrzej Woszczyk**, transmise par M. Pol Swings.

L'Année Géophysique Internationale a attiré une attention spéciale sur la possibilité d'utiliser les comètes comme corps d'épreuve du champ

solaire. Deux effets possibles des rayonnements solaires sont à envisager essentiellement : une modification de la structure de la queue et une variation de la brillance de la tête.

Le premier effet a été étudié principalement par L. Biermann [1] qui s'est basé sur l'interaction entre le rayonnement corpusculaire solaire et le plasma de la queue. D'après Biermann, cette interaction produit l'accélération des ions dans les queues à molécules ionisées (CO^+, N_2^+, CO_2^+). Les accélérations dans les queues des comètes et les orages magnétiques terrestres seraient ainsi dus à la même cause.

D'autre part, M. Beyer [2] a indiqué une certaine correspondance entre les courbes de lumière des comètes et les taches solaires. Il en a conclu que le rayonnement électromagnétique du Soleil est responsable de la variation lente d'éclat.

De son étude des variations brusques de luminosité de la comète 1925 II, N. Richter [3] a déduit une relation entre la luminosité de la comète d'une part, l'activité solaire et des perturbations magnétiques diverses d'autre part. Selon lui, les éruptions d'éclat de la comète s'expliqueraient par l'action de corpuscules solaires.

L. Houziaux et L. Battiau [4] n'ont trouvé aucune corrélation entre les « flares » solaires et les variations de luminosité de plusieurs comètes. Les auteurs ont conclu qu'il est impossible de prouver l'existence de telles corrélations aussi longtemps qu'on ne possède pas de longue série d'observations monochromatiques précises de la brillance des comètes.

G. Thiessen [5] a discuté ses mesures photoélectriques de la brillance de la comète 1956 *h* en relation avec l'activité solaire et a jugé pouvoir en déduire qu'un accroissement du nombre des taches provoque une réduction de la brillance.

Plusieurs autres travaux ont été publiés sur ce problème. Mais, somme toute, la question des relations éventuelles entre les activités solaire et cométaire reste vague et incertaine. Les observations sont nombreuses, mais jamais tout à fait convaincantes.

Il nous a paru que les observations photoélectriques de la brillance de la comète Encke (1957 *c*), faites par P. Mianes [6], pouvaient apporter un sérieux appui aux relations entre des faisceaux de particules solaires et l'intensification d'éclat des comètes.

Mianes a observé la comète 1957 *c* en deux couleurs du 15 septembre au 6 octobre 1957. Durant la période d'observation la distance héliocentrique de la comète a varié de 0,872 U. A. (15 septembre) à 0,492 U. A. (6 octobre); sa position héliocentrique est passée de $\beta = +11°,5$, $\lambda = 228°$ à $\beta = +12°,2$, $\lambda = 267°,5$. Durant la même période, la longitude héliocentrique de la Terre a varié de 172 à 192°. La brillance de la comète

a augmenté de 0,25 magnitude en C_2 et 0,30 magnitude en CN entre le 28 septembre et le 6 octobre.

Que s'est-il passé sur le Soleil aux environs de cette date ? Les cartes solaires de l'Institut Fraunhofer indiquent, pour le 26 septembre, de 19 h 07 m à 23 h 45 m, une éruption chromosphérique d'importance 3 (dans l'échelle de 1 — à 3) située à 25° N et 15° E. Les jours suivants, jusqu'au 3 octobre, on a observé plusieurs éruptions d'importance 2 et 1 +, toutes situées entre 16° N et 26° N et entre 3° W et 50° W, donc à peu près en face de la comète.

M. L. Kœnigsfeld a bien voulu nous communiquer le caractère d'activité magnétique terrestre. Des orages magnétiques ont duré du 29 septembre au 5 octobre. Le 29 septembre après-midi et soir, on a observé un orage violent et une aurore boréale. Ces phénomènes géophysiques sont sûrements dus à l'éruption du 26 septembre. Les particules solaires sont donc parvenues à la Terre endéans 70 h environ, soit avec une vitesse de 600 km/s.

Le 28 septembre, la distance héliocentrique de la comète était de 0,636 U. A. Afin que les mêmes particules atteignent la comète il fallait donc 45 h environ; on pouvait donc s'attendre à une variation d'éclat le 28 septembre au soir. En effet, les observations d'intensification de la brillance correspondent sensiblement à cette date. L'excès de brillance a commencé à diminuer du 4 au 5 octobre. Le 4 octobre est une date limite pour l'arrivée des particules solaires dues à la dernière éruption importante de la série.

Les 3 et 4 octobre on n'a pas observé une éruption plus importante que 1 +. Le 5 octobre à 21 h T. U. il y en avait une d'importance 2 située à 20° S et 18° W. Elle est survenue trop tard pour pouvoir atteindre la comète avant la dernière observation photométrique, le 6 octobre à 4 h T. U.

Sur la Terre, la grande activité magnétique a duré du 29 septembre au 5 octobre. Les particules solaires responsables de l'intensification de la brillance de la comète et des perturbations dans le magnétisme terrestre proviennent vraisemblablement des mêmes sources.

Il faut remarquer que la magnitude en CN a subi une intensification légèrement plus grande et plus rapide que la magnitude en C_2.

On a observé des orages magnétiques du 21 au 24 septembre. La comète n'a malheureusement pas été observée photométriquement à l'Observatoire de Haute-Provence entre le 19 et le 27 septembre; une influence éventuelle sur l'éclat a donc pu échapper à l'observation.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) L. Biermann, *Z. Astrophysik*, 29, 1951, p. 274; *Z. Naturforschung*, 7 *a*, 1952, p. 127; *La Physique des Comètes*, 4e Colloque International d'Astrophysique de Liège, 1953, p. 251.

([2]) M. Beyer, *La Physique des Comètes*, 4e Colloque International d'Astrophysique de Liège, 1953, p. 236.
([3]) N. Richter, *Astron. Nachr.*, 227, 1948, p. 12; 281, 1953, p. 241.
([4]) L. Houziaux et L. Battiau, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 43, 1957, p. 171.
([5]) G. Thiessen, *Z. Astrophysik*, 43, 1957, p. 223.
([6]) P. Mianes, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 377.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la probabilité de présence en mécanique quantique.* Note (*) de M. Assène Datzeff, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note récente ([1]), nous avons montré qu'à l'aide d'une certaine hypothèse physique relative à une représentation matérielle du champ (l'éther) et à des corpuscules « élémentaires » μ (l'électron, etc.), on aboutit à une image qualitative de la distribution des probabilités de présence $\varpi(x, y, z)$ de μ semblable à celle de la mécanique quantique. Dans ce travail, nous allons chercher la forme exacte de ϖ. Il faut d'abord fixer nos conditions de départ qui permettront de déterminer ϖ. Elles sont :

a. Dans un problème déterminé de mouvement d'un corpuscule μ dans un champ U, à cause de la création des formations $\Phi_k (k = 1, 2, \ldots)$ d'énergie maximum E_k et de fréquence interne $\nu_k = E_k/h$, et des fluctuations des particules AE, le corpuscule μ peut se trouver dans des états stationnaires différents A_k d'énergie E_k et de probabilité de présence $\varpi_k(x, y, z)$ donnée en ([1]). $\varpi_k \geq 0$ est une fonction continue et uniforme possédant des dérivées, et de plus $\varpi_k = 0$ sur la frontière du domaine envisagé.

b. Quand μ passe d'un état stationnaire A_k à un autre A_l, il s'ensuit l'émission (ou l'absorption) d'un photon Φ_{kl} d'énergie $E_{kl} = E_k - E_l = h\nu_{kl}$.

c. Si l'on met dans le champ U un ensemble de corpuscules identiques μ sans interaction, ils arriveront à une distribution statistique de vitesse moyenne locale $\vec{v}$ et de densité $\rho = \varpi$, ϖ et $\vec{v}$ vérifiant l'équation hydrodynamique de continuité.

d. Quand on peut négliger la structure discrète du champ, le mouvement de μ se transforme en mouvement classique. Alors en cas de mouvement sur OX, si $x(t_1) \leq x(t) \leq x(t_2)$, $x'(t) \neq 0$, on peut poser $\varpi(x) = C_0/v(x)$ ($C_0 = \text{Cte}$) (principe de correspondance).

e. En cas de mouvement uniforme ($U = U^0 = \text{Cte}$), on a $\varpi = \text{Cte}$.

f. Dans un cas unique concret, où l'expérience donne des valeurs quantifiées exactes de l'énergie éventuellement prédites par l'ancienne théorie des quanta (par exemple dans le cas de l'oscillateur harmonique, $E_n = nh\nu$, n grand) les valeurs quantifiées de l'énergie trouvées ici doivent coïncider avec celles-là.

g. Si dans un problème classique on a $U = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z)$ on

doit avoir pour le problème correspondant quantique $w = w_1(x)\, w_2(y)\, w_3(z)$ (probabilités indépendantes).

Considérons d'abord le mouvement à une dimension de μ sur l'axe OX avec un potentiel $U(x)$ qui détermine une force attractive dirigée vers l'origine O. Admettons que μ se trouve dans l'état stable A_k d'énergie E_k et de probabilité de présence $w_k(x)$ avec $w_k(x) \geqq 0$. Au lieu de w_k il serait plus commode d'étudier la fonction de signe variable $f_k(x) = \pm \sqrt{w_k(x)}$ ayant les mêmes racines que $w_k(x)$ et changeant successivement de signe entre elles. Pour plus de généralité on peut considérer la représentation complexe suivante de f_k (φ_k, des fonctions réelles)

$$(1) \qquad f_k(x) = \pm \sqrt{w_k(x)}\, e^{i\varphi_k(x)}, \qquad w_k(x) = |f_k(x)|^2.$$

Le corpuscule μ peut se trouver successivement dans différents états A_k. Alors on peut essayer de décomposer la probabilité de présence $w(x, t)$ par les fonctions f_k de la façon suivante (C_k^0, constantes réelles)

$$(2) \qquad w(x, t) = |f(x, t)|^2, \qquad f(x, t) = \sum_k C_k^0\, C_k(t)\, f_k(x), \qquad |C_k(t)| = 1.$$

$$(3) \qquad 1 = \int_{-\infty}^{\infty} w(x, t)\, dt = \sum_k C_k^{0\,2} \int_{-\infty}^{\infty} |f_k(x)|^2\, dx + \sum_{k \neq l} C_k^0 C_l^0 C_k^*(t)\, C_l(t) \int_{-\infty}^{\infty} f_k^* f_l\, dx.$$

La généralisation (2) est suggérée par le fait qu'en cas d'état stable unique A_k, on doit retomber sur la condition $|f_k|^2 = w_k$. Pour que la condition de normalisation (3) soit remplie, les fonctions f_k doivent être orthogonales entre elles, avec $f_k(\pm\infty) = 0$ à cause de $w_k(\pm\infty) = 0$. Il semble naturel aussi d'exiger des fonctions $f_k(x)$ qu'elles soient continues et uniformes et qu'elles possèdent des dérivées comme les $w_k(x)$. Il s'ensuit qu'on peut les considérer comme des fonctions propres f_k avec des valeurs propres E_k d'une équation différentielle de deuxième ordre du type Sturm-Liouville de forme générale

$$(4) \qquad \frac{d^2 f}{dx^2} + b_1 \frac{df}{dx} + \frac{b_2 - E}{\alpha} f = 0.$$

Ici b_1 et b_2 sont des fonctions de x qui doivent dépendre aussi du potentiel $U(x)$ qui caractérise le problème. α est un paramètre introduit pour égaliser les dimensions, $[\alpha] = [m^{1/2} l^2 t^{-1}]$. On doit déterminer les b_1, b_2, α.

Pour $U = U^0 = $ Cte le mouvement de μ doit être uniforme, et l'on doit avoir $|f|^2 = w = $ Cte d'après (e). Il est alors nécessaire d'avoir $b_1 = 0$, $b_2 = $ Cte. Puisque cela doit être vrai pour chaque valeur du paramètre U^0 contenu dans les b_1, b_2, il en résulte $b_1 \equiv 0$.

D'un autre côté considérons le cas où l'équation (4) avec $b_1 \equiv 0$ possède

un spectre discontinu E_n où $|E_n| \to \infty$ simultanément avec $n \to \infty$ et $(E_n - E_{n-1})/E_n \to 0$ avec $|E_n| \to \infty$, c'est-à-dire si l'énergie E a des valeurs macroscopiques, elle prend pratiquement des valeurs continues. Alors la dernière condition est remplie aussi pour des valeurs finies de E et pour α suffisamment petit. Il s'ensuit que pour des valeurs de $\alpha \to 0$ on doit retrouver le mouvement classique de μ. Alors en cherchant une solution de (4) de la forme $f = \exp[(i/\alpha)y(x)]$, $y = \sum_{n=0}^{\infty}(i\alpha)^n y_n(x)$, et en la remplaçant dans (4), on trouve, en arrêtant le développement à $n = 1$,

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{b_2 - E}} \exp\left(\frac{\pm i}{\alpha} \int^x \sqrt{b_2 - E}\, dx\right). \tag{5}$$

Dans ce cas on doit avoir d'après (d) $w = |f|^2 = C_0/v$, $v = \sqrt{2(E - U(x))}/\sqrt{m}$, d'où l'on trouve facilement à l'aide de (5) $b_2 - E = 2(E - U)/m C_0^2$, et le dernier terme de l'équation (4) devient ainsi $A\,(E - U(x))f$, $A = 2/m C_0^2 \alpha^2$.

Conformément à la condition (f) appliquons l'équation ainsi trouvée (4) à l'oscillateur harmonique, $U = (k/2)x^2$, $(-\infty \leq x \leq \infty)$. Elle est de type connu. Ses fonctions propres sont données par les polynomes d'Hermite et ses valeurs propres E_n par les relations $\sqrt{2A/k}\, E_n = 2n + 1$ $(n = 0, 1, 2, \ldots)$. En écrivant que ces valeurs E_n sont égales aux valeurs connues $E_n = nh\nu$ (en négligeant 1 devant $2n$, puisque n est grand) on trouve $A = 8\pi^2 m/h^2$, et finalement pour l'équation (4), qu'on appellera ici équation de distribution de probabilité ($\hbar = h/2\pi$)

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))f = 0, \tag{6}$$

c'est-à-dire l'équation d'amplitude de Schrödinger dans le cas à une dimension.

L'équation de continuité valable d'après (c) reste évidemment invariante si l'on remplace f_k par $f_k \exp(i\gamma_k(t))$, puisque $w_k = |f_k|^2$. On peut donc, en accord avec (a) et la formule de Planck (b), essayer de lier la fréquence ν_k à l'état A_k, en posant

$$\Psi_k(x, t) = f_k(x) \exp(iE_k t/\hbar). \tag{7}$$

En éliminant E_k de (7) et de (6) (pour $E = E_k$) on arrive à l'équation de distribution de probabilité en fonction du temps (équation de Schrödinger). A l'aide de (g), on peut généraliser facilement les résultats trouvés pour le cas de deux ou de trois dimensions, et aussi pour plusieurs corpuscules.

(*) Séance du 17 février 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1502.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Construction d'une solution à singularité mobile des équations du neutrino sans champ extérieur*. Note de M. **Thiounn Mumm**, présentée par M. Louis de Broglie.

La construction proposée est du même type que celle utilisée par M. Fer pour l'équation $\square u = 0$: utilisation d'un potentiel de ligne comportant une singularité linéaire ou ponctuelle mobile sur une trajectoire arbitraire.

Dans un repère de coordonnées x^i, t réelles le système des équations du neutrino sans champ extérieur se décompose en deux systèmes distincts. Nous calculons donc u_1 et u_2 par le système

$$(1)\qquad \begin{cases} -\partial_X u_1 + \partial_{x^3} u_2 - \dfrac{1}{c}\partial_t u_2 = 0, \\ \partial_{x^3} u_1 + \dfrac{1}{c}\partial_t u_1 + \partial_Y u_1 = 0, \end{cases}$$

où nous avons posé $2X = x^1 + ix^2, 2Y = x^1 - ix^2$; u_3 et u_4 se déduisent alors respectivement de u_1 et u_2 en remplaçant X par Y et réciproquement.

Nous posons donc

$$u_1(M, t) = \int_{-\infty}^{\tau} \omega_1(\theta)\,\frac{\mu_1[c(t-\theta)-r]}{r_1}\,d\theta,$$

$$u_2(M, t) = \int_{-\infty}^{\tau} \omega_2(\theta)\,\frac{\mu_2[c(t-\theta)-r]}{r_2}\,d\theta,$$

l'intégrale étant calculée le long d'une trajectoire arbitraire parcourue par un point mobile $A(\theta)$ de coordonnées $a^i(\theta)$, $\omega_1(\theta)$ et $\omega_2(\theta)$ étant deux fonctions arbitraires de θ. $r(\theta)$ étant la distance du point mobile $A(\theta)$ à M de coordonnées x^i, τ étant la valeur de θ pour laquelle la quantité $c(t-\theta)-r$, positive pour $\theta < \tau$, est nulle; r_1 et r_2 étant deux fonctions des $x^i - a^i$, indépendantes de t que nous préciserons.

Nous démontrons qu'une première condition nécessaire pour que u_1 et u_2 vérifient le système (1) est que

$$\omega_1(\theta) = \omega_2(\theta) \qquad \mu_1[c(t-\theta)-r] = \mu_2[c(t-\theta)-r].$$

Puis nous démontrons que, pour que u_1 et u_2 vérifient le système (1) quelle que soit la fonction $\mu_1(\xi)$, il faut et il suffit que nous choisissions pour r_1 et r_2 les valeurs ci-dessous où $\gamma_1(z)$ est une fonction arbitraire

$$\frac{1}{r_1} = \frac{1}{r}\gamma_1\left[\frac{x^1-a^1-i(x^2-a^2)}{r+x^3-a^3}\right], \qquad \frac{1}{r_2} = \frac{1}{r}\,\frac{x^1-a^1+i(x^2-a^2)}{r+x^3-a^3}\,\gamma_1\left[\frac{x^1-a^1-i(x^2-a^2)}{r+x^3-a^3}\right].$$

Pour localiser la singularité, il suffit alors que la fonction $\mu_1(\xi)$ soit nulle en dehors de l'intervalle $0 \leq \xi < \chi/c$, alors u_1 et u_2 possèdent une singularité mobile située à l'instant t sur l'arc de la trajectoire défini par l'intervalle $[t-(\chi/c), t]$ de θ.

D'après la remarque faite plus haut nous déduisons facilement

$$u_3(\mathrm{M}, t) = \int_{-\infty}^{\tau} \omega_3(\theta) \frac{\mu_3[c(t-\theta)-r]}{r_3} d\theta,$$

$$u_4(\mathrm{M}, t) = \int_{-\infty}^{\tau} \omega_3(\theta) \frac{\mu_3[c(t-\theta)-r]}{r_4} d\theta,$$

où

$$\frac{1}{r_3} = \frac{1}{r}\gamma_3\left[\frac{x^1-a^1+i(x^2-a^2)}{r+x^3-a^3}\right],$$

$$\frac{1}{r_4} = \frac{1}{r}\,\frac{x^1-a^1+i(x^2-a^2)}{r+x^3-a^3}\,\gamma_3\left[\frac{x^1-a^1+i(x^2-a^2)}{r+x^3-a^3}\right],$$

$\omega_3(\theta)$ et $\gamma_3(z)$ étant deux fonctions arbitraires d'une variable et $\mu_3(\xi)$ étant une fonction nulle en dehors de l'intervalle $0 \leq \xi < \chi/c$ pour la localisation de la singularité.

Réciproquement nous montrons que, si nous posons

$$u_1(\mathrm{M}, t) = \int_{-\infty}^{\tau} \omega_1(\theta) \frac{\mu_1[x^i-a^i, c(t-\theta)]}{r_1} d\theta,$$

$$u_2(\mathrm{M}, t) = \int_{-\infty}^{\tau} \omega_1(\theta) \frac{\mu_1[x^i-a^i, c(t-\theta)]}{r_2} d\theta,$$

où $\omega_1(\theta)$ est une fonction arbitraire, r_1 et r_2 sont égaux aux valeurs trouvées ci-dessus, la forme la plus générale de la fonction $\mu_1[x^i-a^i, c(t-\theta)]$, pour que u_1 et u_2 vérifient le système (1) est donnée ci-dessous

$$\mu_1[x^i-a^i, c(t-\theta)] = \mathrm{H}_1\left[\frac{x^1-a^1-i(x^2-a^2)}{r+x^3-a^3}, c(t-\theta)-r\right],$$

où H_1 est une fonction arbitraire de deux variables.

ÉLECTRICITÉ. — *Une anomalie dans la résistivité des alliages* Cd-Sn. Note (*) de MM. **Ordan Pečijare** et **Sylvain Janssen**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'examen de la résistivité des alliages Cd-Sn en fonction de leur composition montre une singularité dans le domaine des faibles concentrations en Cd. (Domaine compris entre 0 et 5 % Cd en poids.)

D'après le diagramme des phases admis actuellement (Smithells Metal Reference Book, 1955), on devrait s'attendre à une variation régulière de la résistivité avec la concentration en Cd jusqu'à 2 % en poids (phase α seule).

Des mesures effectuées sur ces alliages indiquent un minimum de ρ pour une concentration de 1,3 % de Cd en poids.

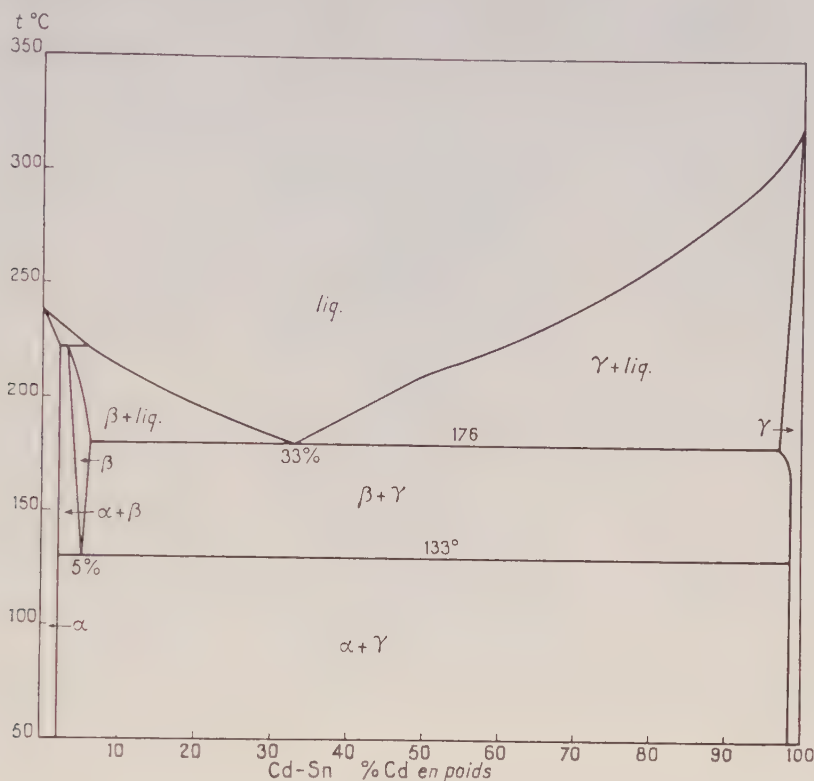


Fig. 1.

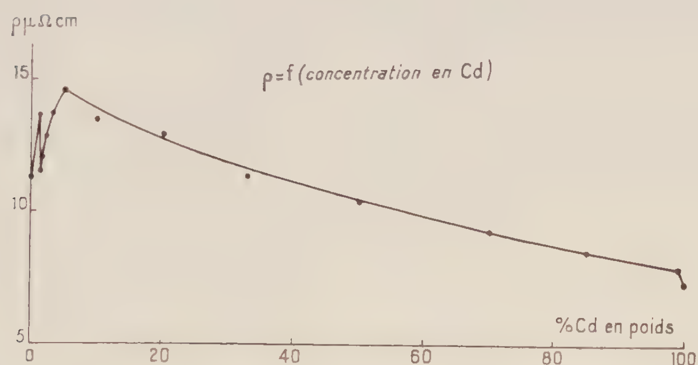


Fig. 2.

A partir de cette valeur la résistivité croît à nouveau jusqu'à 5 % de Cd; ensuite ρ varie régulièrement en fonction de la composition.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne.)

SPECTROSCOPIE. — *Constantes de l'effet Stark déduites du contour des raies métalliques élargies par un champ intermoléculaire.* Note (*) de M[lle] **Éva Aulehla** et M. **Louis Herman**, transmise par M. Jean Cabannes.

La connaissance du taux de déplacement moyen des raies atomiques sous l'influence du champ électrique, créé par les particules chargées dans un gaz, est importante pour l'étude des milieux ionisés, aussi bien au laboratoire que dans les atmosphères stellaires. Un certain nombre de ces constantes avaient été déterminées par la méthode classique dans un champ uniforme. Ce sont surtout celles relatives aux raies d'atomes neutres. Par contre, on connaît peu de constantes Stark pour les raies des atomes ionisés ou pour les raies des atomes neutres peu sensibles au champ électrique.

L'emploi d'une décharge condensée permet de réaliser des champs intermoléculaires considérables. Ceux-ci ont pour effet d'élargir et de déplacer les raies d'arc et d'étincelle. La grandeur de ces déplacement ou élargissement permet, dans certaines conditions expérimentales bien déterminées, d'estimer les constantes Stark si l'on connaît la concentration moyenne des électrons présents dans la décharge, au moment de l'émission. Pour la mesurer il est commode d'utiliser les raies élargies dont on connaît les constantes Stark. Cette méthode a été précédemment utilisée pour le spectre Na I [1].

Nous avons essayé d'utiliser la même méthode pour le spectre Ba II, dont les constantes Stark ne sont pas connues.

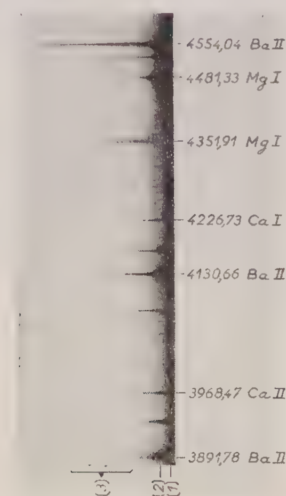
Le dispositif expérimental a déjà été décrit. Le spectre, produit par une décharge unique, était photographié à l'aide d'un spectrographe de type prisme-objectif, muni d'un miroir tournant [2].

La tension continue aux bornes du condensateur de 2,5 μF était de 15 000 V. L'une des électrodes était en magnésium et l'autre en baryum. Pour produire, sur le même spectre, les raies de Balmer de l'hydrogène, nous avons placé, au voisinage des électrodes, une cuve remplie d'eau.

De cette façon, nous avons obtenu des spectres contenant, en dehors des raies d'hydrogène, de nombreuses raies élargies et déplacées de Mg I, Mg II, Ba I, Ba II. En raison de la variation rapide de la concentration et de la température électroniques, l'aspect du spectre change considérablement avec le temps. On distingue aisément plusieurs phases dans la décharge :

1° Au début, on a un spectre continu très intense. Dans cette partie, les raies II ne sont pas émises, ni la plupart des autres raies métalliques. On observe, par contre, de nombreuses raies N II. L'absence de raies élargies rend difficile l'estimation de la concentration électronique.

2° La seconde phase, qui suit immédiatement la précédente, dure environ 20 μs. Elle est caractérisée par la présence de raies H, Mg I, Mg II, Ba I et Ba II, fortement élargies et déplacées vers le rouge. La température du gaz est très élevée et certaines raies, produites par recombinaison radiative, sont absentes. Nous avons reproduit sur la figure ci-dessous une partie du spectre violet montrant quelques raies de Ba II.



Reproduction du spectre d'une étincelle condensée, éclatant entre une électrode de Mg et une électrode de baryum, obtenue à l'aide d'un prisme-objectif à miroir tournant. On distingue les régions (1), (2) et (3), discutées dans le texte.

3° Dans la dernière phase, qui dure plusieurs centaines de microsecondes, seuls persistent les spectres métalliques Ba I, Ba II, Mg I et Mg II, dûs essentiellement à la recombinaison radiative.

Les mesures de largeur et de déplacement des raies ont été faites dans la région spectrale 2 et comparées à celles obtenues dans la région 3. La concentration électronique était estimée, d'une part, à partir de la largeur de la raie H_β et, d'autre part, à partir de la forme du contour des raies de Mg II dont on connaît également les constantes de l'effet Stark quadratique. Les valeurs obtenues concordent à 15 % près.

On obtient ainsi, pour le champ « normal » F_0, la valeur $F_0=4,25.10^5$ V/cm.

La concentration électronique N, déduite de la relation $F_0=2,61e.N^{2/3}$, est $N = 2,3.10^{17}$ cm^{-3}.

Ces valeurs ont été utilisées pour déterminer les constantes de l'effet Stark quadratique des raies élargies Ba II.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau.

Les raies, comme 3 891,8, 4130,7, 4166,0, 4 525,0, 4 703,0, 4 226,5, 4 810,5, ... sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde, mais les raies 4 481,3, 4 554,0, 4 934,1 et 6141,7 sont seulement élargies sans être

sensiblement déplacées. Dans ce dernier cas, tout se passe comme si des composantes à effet linéaire venaient augmenter l'intensité de l'aile violette et rétablissaient partiellement la symétrie de la raie.

Nouvelles constantes de l'effet Stark, supposé quadratique, pour quelques raies de Ba II.

λ.	Transition.	Δν (cm⁻¹).	Spectre.	E_0.
6 141,72...........	$5\,^2D_{\frac{5}{2}} - 6\,^2P^0_{\frac{3}{2}}$	0,8	Ba II	10^5 V
3 853,68...........	$5\,^2D_{\frac{3}{2}} - 6\,^2P^0_{\frac{3}{2}}$	0,25	»	»
5 535,55...........	$6\,^1S_0 - 6\,^1P^0_1$	1,36	Ba I	»
4 934,09...........	$6\,^2P^0_{\frac{1}{2}} - 7\,^2S_{\frac{1}{2}}$	0,43	Ba II	»
4 899,97...........	$6\,^2P^0_{\frac{3}{2}} - 7\,^2S_{\frac{1}{2}}$	0,18	»	»
4 554,04...........	$6\,^2S_{\frac{1}{2}} - 6\,^2P^0_{\frac{3}{2}}$	0,50	»	»
4 166,01...........	$6\,^2P^0_{\frac{3}{2}} - 6\,^2D_{\frac{3}{2}}$	0,05	»	»
4 130,66...........	$6\,^2P^0_{\frac{3}{2}} - 6\,^2D_{\frac{5}{2}}$	0,56	»	»
3 891,78...........	$6\,^2P^0_{\frac{1}{2}} - 6\,^2D_{\frac{3}{2}}$	0,98	»	

Conclusion. — Nos expériences montrent que les raies métalliques possédant de petites valeurs de constantes de l'effet Stark peuvent servir commodément à mesurer les concentrations électroniques très élevées dans les décharges condensées. Le déplacement vers le rouge des raies est particulièrement aisé à utiliser dans le cas de pressions élevées.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) S. Weniger et R. Herman, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 37; L. Herman, S. Weniger et R. Herman, *Proceedings of the Sixth International Conference on Spectroscopy*, Pergamon Press, 1957, p. 333.

(2) F. Rimbert, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 638.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Mise en évidence de la formation de lithium au sein d'un cristal de fluorure de lithium irradié aux neutrons.* Note (*) de Mme **Marianne Lambert** et M. **André Guinier**, présentée par M. Francis Perrin.

On a identifié le lithium sous deux formes cristallines, cubique centrée et cubique à faces centrées et vérifié que les taches de diffraction caractéristiques disparaissent quand le fluorure de lithium est chauffé à une température supérieure au point de fusion du lithium.

Nous avions interprété certaines imperfections trouvées dans le fluorure de lithium irradié aux neutrons, pour des doses comprises entre 3.10^{17} et 5.10^{18} neutrons/cm², comme des déformations des plans (100) dues à des rassemblements d'atomes interstitiels de lithium parallèlement à ces plans (1).

D'autre part, dans des cristaux très fortement irradiés (2.10^{19} neutr./cm^2) nous avions décelé la présence d'inclusions formées de composés du lithium, carbonate et hydroxyde, et orientées dans le réseau de LiF. On pouvait imaginer que ces produits se formaient à partir de lithium métallique préexistant dans le cristal (et dont les rassemblements plans constituaient les germes). La présence du lithium excédentaire dans le cristal était en accord avec le départ de fluor observé au cours de l'irradiation.

Une nouvelle série d'expériences nous a permis de prouver l'existence de lithium métallique.

1° Sur les diagrammes d'un cristal ayant reçu une dose de 0,6 à 1.10^{19} neutrons/cm^2, nous avons observé, en plus des traînées diffuses, des taches de diffraction cristalline assez nettes et voisines des taches 200 et 111 de Li F : elles peuvent s'interpréter comme les taches 200 et 111 d'un cristal de réseau cubique à faces centrées, parallèle à celui de LiF, et de maille 4,30 Å.

2° Si on chauffe LiF à 200° C, ces taches n'apparaissent pas sur les diagrammes pris à cette température.

3° Après refroidissement, de nouvelles taches de diffraction faibles et nettes apparaissent en plus grand nombre; elles correspondent toutes à une distance réticulaire de 2,48 Å, qui est égale à l'écartement des plans (110) du lithium métallique.

4° Si l'on chauffe de nouveau le cristal à 200° C, ces nouvelles taches disparaissent du diagramme et réapparaissent à la même place après refroidissement.

Or, la température de fusion du lithium est 186° C. Ces deux dernières observations prouvent donc l'existence de lithium cristallisé sous sa forme normale, cubique centrée. De la netteté et de la position des taches de diffraction du lithium, on conclut : 1° les grains ont une taille supérieure à 1 000 Å; 2° ils sont orientés par rapport au fluorure de lithium. On trouve, à la précision de 1°, une des relations classiques de la transformation martensitique du fer γ en fer α (orientation de Nishiyama) :

$$(110)_{Li} // (111)_{LiF}, \qquad \langle 1\bar{1}0 \rangle_{Li} // \langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle_{LiF}.$$

Comment interpréter les taches observées juste après l'irradiation et avant tout chauffage à 200° C ? On sait que le lithium peut cristalliser dans d'autres réseaux que le réseau cubique centré. On a trouvé ainsi, à basse température, une forme hexagonale et une forme cubique à faces centrées de paramètre 4,40 Å apparaissant lorsque les cristaux sont comprimés [2]. Le cristal cubique à faces centrées dont nous avons constaté l'existence a un paramètre très voisin. On pourrait donc admettre que, sous l'action du cristal de fluorure de lithium environnant, le lithium cristallise à température ordinaire dans le réseau cubique à faces centrées

avec un paramètre intermédiaire entre celui déterminé à basse température et celui de LiF.

Quand on chauffe, ce lithium métastable fond et par refroidissement recristallise sous sa forme stable, en épitaxie dans le réseau de LiF. D'ailleurs l'orientation trouvée est voisine de celle déterminée par Barrett dans l'étude de la transformation du lithium cubique à faces centrées en lithium cubique centré.

Un fait montre que le lithium sous sa première forme a un réseau imparfait : c'est l'existence des traînées de diffusion orientées le long des rangées $\langle 111 \rangle$ (3) qui disparaissent dès le premier chauffage et n'apparaissent que pour des taux d'irradiation correspondant à la présence de Li cubique à faces centrées. On peut donc admettre qu'elles sont produites par ces cristaux de lithium imparfaits et sont dues à des irrégularités d'écartement des plans (111) de Li.

Ces observations donnent un exemple de réaction à l'état solide : décomposition de LiF en Li + F qui, à température ordinaire, est déclenchée par les déplacements atomiques dus au bombardement neutronique.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) M. LAMBERT et A. GUINIER, *Comptes rendus*, 425, 1957, p. 526.

(2) C. S. BARRETT, *Phase transformations in Solids*, Wiley and Sons, New-York, 1951, p. 351.

(3) M. LAMBERT et A. GUINIER, *Action des rayonnements de grande énergie sur les solides*, Gauthier-Villars, Paris, 1956, p. 116.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Période du rayonnement* E_1 *de* 50 keV *et du niveau de* 286 keV *dans le* ^{223}Ra (AcX). Note (*) de M. **HAMLET VARTAPETIAN**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Par la méthode des coïncidences retardées $\alpha - \gamma$ et $\gamma - \gamma$ on montre que le niveau de 286 keV a une période $T_{1/2} = (7,7 \pm 0,7).10^{-10}$ s et le rayonnement E_1 de 50 keV une période $T_{1/2} = (6,3 \pm 0,7).10^{-10}$ s. On obtient ainsi pour cet E_1 de 50 keV normalement converti dans les couches L_I, L_{II}, L_{III} un facteur d'interdiction de 10^3.

Des transitions E_1 de faible énergie ont été mises en évidence dans les noyaux déformés (1), (2). Dans un précédent travail (1) nous avions groupé les transitions E_1 connues dans les noyaux impairs en deux classes : celles de périodes mesurables supérieures à 2.10^{-9} s et celles de périodes inférieures. On constatait alors pour ces deux classes de transitions, des différences vis-à-vis de la conversion interne. En général les transitions E_1 interdites (avec $T_{1/2} > 2.10^{-9}$s) présentent des coefficients de conversion plus élevés que ceux calculés par Rose et Sliv. Ceci pouvant provenir de l'existence de mélange M_2 mais aussi d'une conversion dipolaire anormale; la structure nucléaire devant probablement

intervenir dans le calcul des coefficients de conversion des transitions E_1 interdites.

Récemment Nilsson et Rasmussen ([2]) ont donné une théorie simplifiée de la conversion interne anormale des E_1 dans les noyaux déformés impairs. Cette théorie prévoit que les anomalies ne peuvent apparaître que pour les transitions très interdites par rapport à celles du modèle à particule indépendante. On peut s'attendre à une conversion anormale si le facteur d'interdiction est supérieur à $1,5.10^4$ (cas du ^{234m}Pa ([1])].

Dans cette Note nous donnons une détermination du facteur d'interdiction du rayonnement E_1 de 50 keV du ^{223}Ra obtenu par désintégration α du ^{227}Th (Rd Ac). Pour ce rayonnement, nous indiquions ([1]) comme période limite $T_{1/2} < 2.10^{-9}$ s.

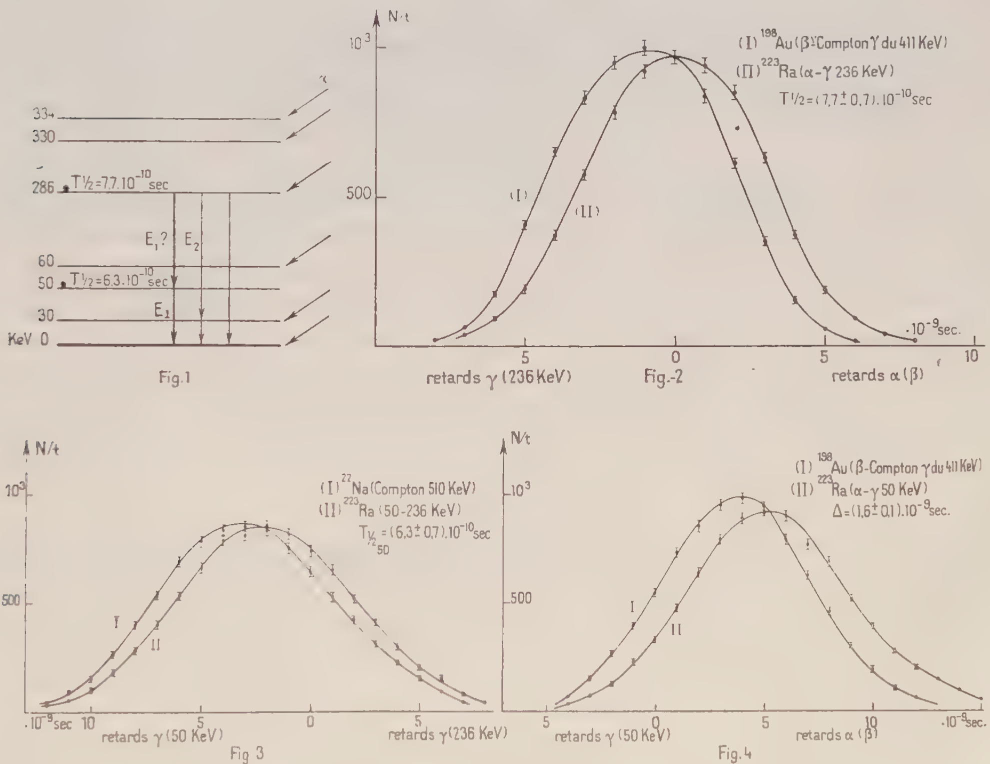


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3 Fig. 4

Désexcitation du niveau de 286 V (*fig.* 1). — Le schéma des niveaux du ^{223}Ra, les intensités de structure fine α, ainsi que les propriétés de conversion des principaux rayonnements ont été étudiés par deux groupes d'auteurs ([3]), ([4]). Le rayonnement de 50 keV est un E_1 normal comme le prouve le rapport des coefficients de conversion L_I, L_{II}, L_{III} ([3]), ([4]). Ce rapport est en accord avec celui calculé par Rose et Sliv. Il y a ambiguïté en ce qui concerne la nature des rayonnements de 30, 236 et 286 keV, et l'ordre des transitions de 236 et 50 keV.

Mesure des périodes. — Nous avons étudié les coïncidences α-γ (236 keV) (*fig.* 2), γ(50)-γ (236 keV) (*fig.* 3) et α-γ (50 keV) (*fig.* 4). Les rayons α sont détectés par un cristal d'anthracène, les photons γ par des cristaux INa (Tl). Le système de coïncidence est du type lent-rapide (1), (5). Les canaux de discrimination d'énergie ont 6 v de large. Les courbes montrent que la période du niveau de 286 keV est $T_{1/2} = (7,7 \pm 0,7) . 10^{-10}$ s (*fig.* 2) et celle du rayonnement de 50 keV $T_{1/2} = (6,3 \pm 0,7) . 10^{-10}$ s (*fig.* 3). La mesure de cette dernière période prouve de plus que l'ordre d'émission des photons de 236 et 50 keV est celui indiqué sur la figure 1.

Si l'on trace la courbe de résolution α—50 keV, on doit s'attendre (6) à obtenir un déplacement (ΔT) du centre de gravité de cette courbe, par rapport à celui d'une courbe de référence normalisée à la même aire, de $\Delta T = 1/0,7 (T_{1/2\,286} + T_{1/250}) = (2 \pm 0,2) . 10^{-9}$ s. Or l'expérience (*fig.* 4) donne $\Delta T = (1,6 \pm 0,1) . 10^{-9}$ s. Lorsqu'on effectue les coïncidences α—γ (50 keV), le canal γ prend les photons de 50 keV, mais aussi le pic d'échappement des photons X_k de 85 keV, et une fraction des rayonnements Compton des γ de 236, 286 et 330 keV. L'ensemble de ces rayonnements forme approximativement les 17 % du nombre des photons de 50 keV pris dans le canal γ. Or ces rayonnements ont, soit une période de $7,7 . 10^{-10}$ s (cas du 236, 286 et X_k de conversion), soit une période plus courte comme l'indique la courbe de résolution α-85 keV. La courbe α-50 keV est ainsi complexe, et l'on doit s'attendre, en accord avec l'expérience à une réduction du déplacement théorique ΔT, ainsi qu'à un élargissement de la courbe.

Facteur d'interdiction du rayonnement E_1 de 50 keV. — Le calcul de la vie moyenne γ, effectué en prenant comme coefficient de conversion total (L + M) : $\alpha \simeq 0,6$ donne

$$T_{\gamma 50} \sim 1,4 . 10^{-9} \text{s}.$$

On obtient par rapport à la formule de Weisskopf, un facteur d'interdiction de 10^3. Or ce rayonnement E_1 de 50 keV, se convertit normalement dans les couches L_I, L_{II}, L_{III}. Il est ainsi plausible d'admettre (2) que pour les noyaux lourds, le facteur d'interdiction au-dessus duquel on doit observer une conversion anormale, est voisin de 10^4.

Il n'est pas exlu que le rayonnement de 236 keV soit un E_1 [(3), (4) et limite que nous avons obtenue pour le coefficient de conversion $\alpha_{k\text{-}236} < 8,5 . 10^{-2}$]. La vie moyenne partielle γ est $T_{\gamma\text{-}236} = 2,2 . 10^{-9}$ s. Si le photon de 236 keV est un E_1, on obtient un facteur d'interdiction de l'ordre de 10^5. Il serait intéressant de mesurer exactement les rapports des coefficients de conversion K et L_I, L_{II}, L_{III} de ce rayonnement.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) H. VARTAPETIAN, *Thèse* à paraître aux *Annales de Physique ; Comptes rendus*, 244, 1957, p. 65.

([2]) S. Nilsson et J. Rasmussen, *Nuclear Physics*, 5, 1958, p. 617.
([3]) M. Frilley, S. Rosenblum, M. Valadarès et G. Bouissières, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 45 et 16, 1955, p. 378.
([4]) Perlman et coll., *Tables nucléaires* (sous presse).
([5]) L. Dick, R. Foucher, N. Perrin et H. Vartapetian, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1335.
([6]) Z. Bay, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 419.

(*Laboratoire de Physique nucléaire d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissociation ionique du nitrate d'argent dans l'éthanol absolu* Note (*) de M^me **Marthe Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

La variation de la conductibilité des solutions de nitrate d'argent dans l'éthanol absolu est sensiblement proportionnelle à la variation de la température entre 15 et 45° C, le coefficient de la proportionnalité diminuant quand la concentration augmente. L'étude des concentrations inférieures à 4.10^{-3} N nous a permis de déterminer les constantes de dissociation aux différentes températures

Nous avons mesuré la conductibilité du nitrate d'argent en solution dans l'éthanol absolu dans l'intervalle de température 15 à 45° C pour des concentrations comprises entre $1,3.10^{-4}$ et 2.10^{-4} N. Ces mesures ont été faites dans les mêmes conditions que précédemment ([1]). Nous avons porté Λ conductibilité équivalente en fonction de la température t. Pour chaque concentration étudiée (*fig.* 1) Λ croît proportionnellement à la température, le coefficient de proportionnalité diminuant quand la concentration de la solution augmente. Dans l'intervalle de température considéré on ne constate pas de maximum pour Λ; mais pour les concentrations supérieures à 10^{-2} N, au-dessus de 35° C la pente de $\Lambda = f(t)$ diminue légèrement. D'autre part l'extrapolation de $\Lambda = f(t)$ vers les basses températures indiquerait que, vers —28° C les conductibilités équivalentes deviendraient très voisines pour toutes les concentrations.

L'étude théorique de la variation de la conductibilité avec la température montre que celle-ci intervient de façon complexe ([2]). Cependant l'augmentation de Λ avec t montre que, dans l'intervalle de températures considéré, l'accroissement de la conductibilité équivalente limite Λ_0, et la diminution du coefficient de viscosité η (0,0133 à 0,0076) interviennent de façon prépondérente. Car bien que nous ayons une diminution de la constante diélectrique D (26 à 21), l'accroissement des interactions ioniques et la diminution du degré de dissociation n'entraînent pas une diminution de la conductibilité équivalente des solutions.

Nous avons déterminé Λ_0 et K (constante de dissociation) pour des températures comprises entre 15 et 45° C, d'après la méthode ([2]) de Fuoss-Shedlovsky $[1/\Lambda S = (1/\Lambda_0) + (Cf^2 \Lambda S/K\Lambda_0^2)]$. La détermination de Λ_0

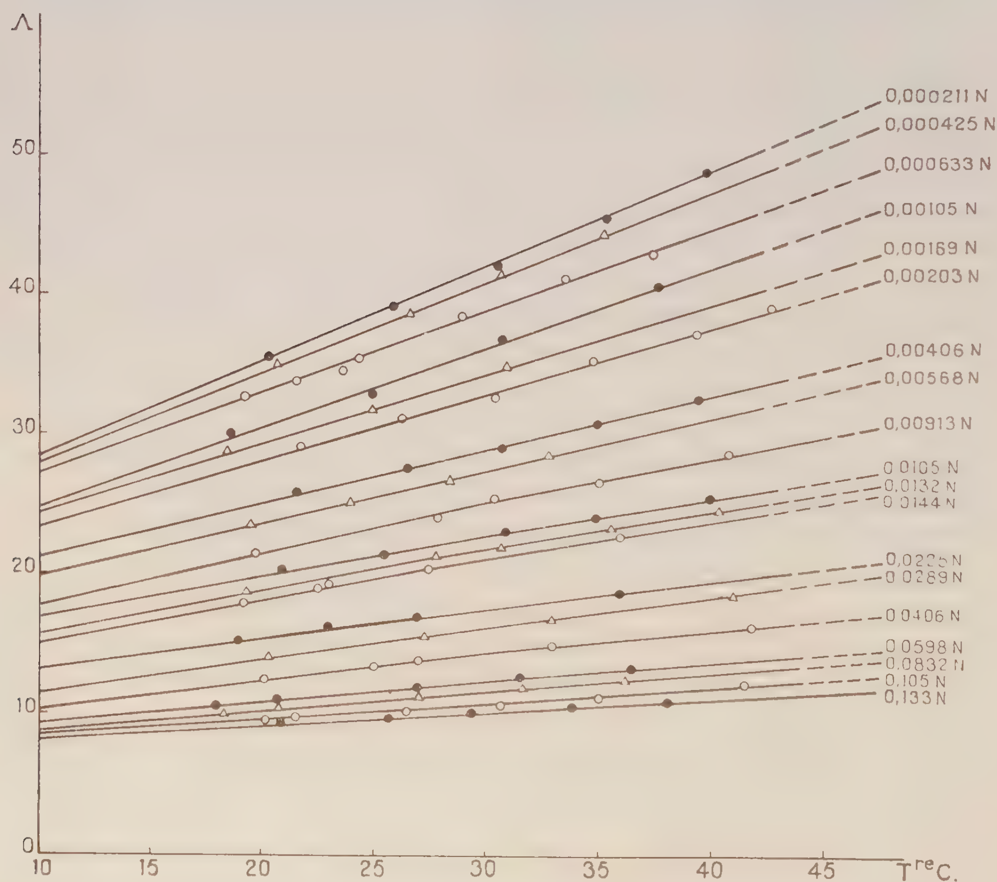
et $K\Lambda_0^2$ a été faite graphiquement et par la méthode des moindres carrés.

Température (°C).	Λ_0(graph.)	Λ_0(cal.)	K(graph.)	K(cal.)
15	34,01	34,19	0,0070	0,0066
20	37,59	37,76	0,0066	0,0057
25	41,45	41,73	0,0060	0,0053
30	45,37	45,38	0,0047	0,0046
35	49,60	49,77	0,0039	0,0038
40	53,76	54,06	0,0036	0,0032
45	59,38	58,20	0,0027	0,0030

La variation de la constante de dissociation en fonction de la température pour un électrolyte et un solvant déterminés peut être exprimée par [4] :

$$(a) \qquad -\log K = \frac{A}{T} - C - DT.$$

A, C et D sont des constantes; T est la température absolue.



Nous avons cherché à déterminer ces constantes d'après nos résultats expé-

rimentaux ($K_{cal.}$) et nous avons trouvé :

$$A = 7538,8, \qquad C = 51,96, \qquad D = 0,09708.$$

L'équation (a) prévoit un maximum de K pour la température $T_M = \sqrt{A/D}$, soit ici : $t_M = 5°5C$, correspondant à une valeur $K_M = 0,0071$.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 412.

(2) Kortum-Bockris, *Électrochemistry Elsevier*, 1951, p. 201 ; R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1934, p. 1857.

(3) R. M. Fuoss et T. Shedlovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 1946.

(4) H. S. Harned et R. A. Robinson, *Trans. Faraday, Soc.*, **36**, 1940, p. 973.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du spectre de vibration de la molécule de nickel carbonyle. Énergie de la liaison nickel-carbone.* Note de M. **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette étude, effectuée par la méthode de Wilson au moyen des matrices F et G et à partir d'un système de 26 coordonnées internes, fournit les valeurs des constantes de force fondamentales et certaines fonctions thermodynamiques de la molécule $Ni(CO)_4$. Elle permet, en outre, de déterminer la valeur de l'énergie de la liaison nickel-carbone.

La molécule de nickel carbonyle a été définitivement identifiée comme possédant une symétrie tétraédrique par étude de diffraction électronique (1) et par examen aux rayons X (2).

Sur cette base, Crawford et Cross (3) ont effectué l'analyse du spectre de vibration du nickel carbonyle par spectrographie infrarouge et en s'appuyant sur les données fournies par Duncan et Murray (4) sur le spectre Raman. Le spectre Raman a été examiné à nouveau et précisé par Crawford et Horwitz (5). Enfin Jones (6) a décelé une bande intense à 422 cm^{-1}.

L'examen du spectre de vibration infrarouge du nickel carbonyle dans le même domaine que Crawford et Cross nous a permis de retrouver les maxima d'absorption observés par ces auteurs. A partir de ce système de fréquences, incluant en outre la bande 422 cm^{-1}, nous proposons une nouvelle solution basée sur l'emploi des matrices F et G de Wilson.

On sait que la représentation de la molécule tétraédrique $Ni(CO)_4$ est

$$\Gamma = 2A_1 + 2E + 4F_2 + F_1.$$

La description des modes normaux de vibration (*fig.* 1) se trouve facilitée par la remarque que cette représentation est équivalente à deux fois celle d'une molécule tétraédrique XY_4 plus la représentation F_1.

Le système de 26 coordonnées internes valence-déformation de la figure 2 a

été choisi de façon à rendre compte au mieux du comportement physique de ce système complexe :

$s\,(4)$, extensions des liaisons Ni—C;

$t\,(4)$, extensions des liaisons C—O;

$\alpha(6)$, extensions des angles O_i—C_i—Ni—C_j—O_j;

$\gamma(6)$, déformations, dans les six plans, définies par

$$\gamma_{ij} = (\beta_{ij} + \beta_{ji});$$

$\delta(6)$, angles de rotation, autour des six axes passant par l'atome de nickel et perpendiculaires aux six plans, du tétraèdre NiO_4 par rapport au tétraèdre NiC_4

$$\delta_{ij} = \frac{1}{2}(\beta_{ij} - \beta_{ji}).$$

L'attribution des fréquences que nous proposons diffère de celle de Crawford et Cross par les valeurs assignées à ω_9 : 300 cm^{-1}, et à ω_6 : 422 cm^{-1}.

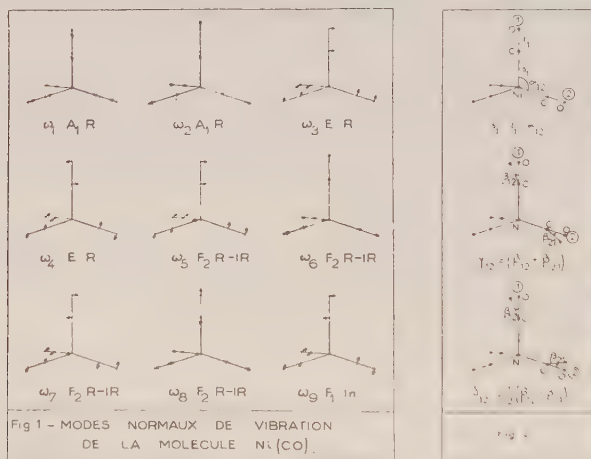


Fig 1 – MODES NORMAUX DE VIBRATION DE LA MOLECULE Ni(CO).

L'utilisation des coordonnées symétriques permet de décomposer l'équation séculaire en équations relatives aux symétries A_1, E, F_2 et F_1, et d'en déduire les valeurs des constantes de force fondamentales et de la constante d'interaction F_s^2 entre deux liaisons Ni—C

$F_s^1 =$	2,95 md/Å,	$\sigma^2 F_\alpha^1 =$	0,07 md/Å,
$F_s^2 =$	− 0,15 »	$\tau^2 F_\gamma^1 =$	0,12 »
$F_t =$	16,0 »	$\tau^2 F_\delta^1 =$	0,25 »

L'examen des valeurs de la constante de force F_t, de la fréquence de vibration ω_2 et de la longueur de la liaison C—O permet de conclure que cette liaison n'a perdu qu'un peu du caractère qu'elle possède dans la molécule CO, malgré l'existence de la liaison Ni—C, de sorte que le groupement CO conserve à peu près son intégrité dans la molécule $Ni(CO)_4$.

La molécule $Ni(CO)_4$ peut donc être considérée approximativement comme un édifice de quatre liaisons lâches échangées entre un atome de nickel et quatre groupements CO bien individualisés. On comprend ainsi que cette molécule soit thermiquement peu stable et se dissocie en nickel et oxyde de carbone uniquement.

La connaissance des états de vibration de la molécule $Ni(CO)_4$ nous a permis d'autre part de calculer les fonctions thermodynamiques de cette molécule et d'en déduire la valeur de l'énergie de la liaison nickel-carbone.

La chaleur spécifique, l'entropie et la fonction énergie libre pour 1 mole de $Ni(CO)_4$ à 298° K et sous une pression de 1 atm ont les valeurs approchées suivantes (termes d'anharmonicité négligés) :

$$C_V = 32,8 \text{ cal.degré}^{-1}.\text{mole}^{-1},$$
$$S^0 = 97,1 \quad »$$
$$\frac{F^0 - E^0_0}{T} = 73,6 \quad »$$

La variation d'enthalpie accompagnant la réaction

$$Ni_s + 4CO_g \to Ni(CO)_{4g}$$

peut être déterminée à partir de la fonction énergie libre de $Ni(CO)_4$ et de la constante d'équilibre de cette réaction équilibrée, déterminée par Sykes [7] à 400° K :

$$K_{p,400} = 17,4.10^{-3} \text{ atm}^{-3}.$$

D'où

$$\Delta F^0_{400} = 3,22 \text{ kcal} \quad \text{et} \quad \Delta H^0_0 = -34 \text{ kcal}.$$

De cette valeur de ΔH^0_0 et de celle de $\Delta(H^0_{298} - H^0_0)$ on obtient pour la réaction considérée :

$$\Delta H^0_{298} = -36,4 \pm 1 \text{ kcal}.$$

Récemment [8], Fischer, Cotton et Wilkinson ont déterminé la même grandeur par mesure calorimétrique de l'enthalpie de combustion de $Ni(CO)_4$ et annoncent une valeur de $-39,1 \pm 0,5$ kcal.

ΔH^0_{298} a une signification physique bien précise et représente l'énergie de dissociation de la molécule $Ni(CO)_4$. Sans faire d'erreur importante, on peut donc dire que l'énergie de dissociation d'un atome de nickel d'avec un groupement CO est 9 kcal.

Par ailleurs, il est possible d'évaluer l'énergie de la liaison C—O dans $Ni(CO)_4$ en la comparant à celle que cette liaison possède dans l'oxyde de carbone d'une part (257,3 kcal/mole) et dans les cétones d'autre part (164 kcal/mole), bien que, comme l'ont fait remarquer Cable et Sheline [9], à la suite de Nyholm, l'hybridation de l'atome de carbone dans les cétones soit du type sp^2, alors qu'elle est du type sp dans $Ni(CO)_4$; cependant la fréquence de

vibration C—O des cétones n'est pas affectée par la résonance et l'atome de carbone se déplace avec une contrainte minima.

Posant que l'énergie de la liaison C—O dans ces composés varie comme les constantes de force de cette liaison, nous trouvons qu'elle a pour valeur 218 kcal/mole dans $Ni(CO)_4$. Il en résulte, si l'on tient compte du changement d'énergie subi par la liaison C—O en passant de l'oxyde de carbone au nickel carbonyle, que l'énergie de la liaison nickel-carbone dans le nickel carbonyle est voisine de 73 kcal/mole.

(1) Brockway et Cross, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 828.
(2) Ladell, Post et Fankuchen, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 795.
(3) Crawford et Cross, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 525.
(4) Duncan et Murray, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 636.
(5) Crawford et Horwitz, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 147.
(6) Jones, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2448.
(7) Sykes et Townshend, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2528.
(8) Fischer, Cotton et Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2044.
(9) Cable et Sheline, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 1.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Méthode rapide de préparation de coupes métalliques minces destinées à l'examen direct dans le microscope électronique*. Note (*) de MM. **Paul Mirand** et **Adrien Saulnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode simple permet de préparer rapidement à partir d'échantillons massifs de métaux ou d'alliages, des coupes minces, transparentes aux électrons qui sont ensuite examinées dans le microscope électronique. La diffraction et la microdiffraction des électrons sur les plages observées rendent possibles l'identification des phases et la détermination de leurs orientations respectives.

L'amincissement des échantillons métalliques, destinés à l'examen direct dans le miscroscope électronique, s'effectuait jusqu'à présent par dissolution électrolytique (1) suivie de bombardement ionique (2). Mais cette technique est longue et délicate.

Nous avons mis au point une méthode d'amincissement rapide, qui ne nécessite aucun appareillage spécial et ne perturbe pas la structure de l'échantillon. Elle consiste à placer la préparation préalablement amenée à une épaisseur de quelques centièmes de millimètre, à l'anode d'un appareil de polissage électrolytique automatique sur un diaphragme de 5 mm de diamètre contre lequel elle est plaquée à l'aide d'une pièce métallique de même nature. L'électrolyte est celui qui est normalement utilisé à polir le métal ou l'alliage considéré. On effectue deux ou trois polissages alternés de 5 à 10 s chacun, sur chaque face de la préparation pour en réduire l'épaisseur et éliminer les couches écrouies, puis un dernier polissage,

prolongé pendant 20 s, au cours duquel de petits fragments de l'échantillon sont entraînés dans l'électrolyte. Ces fragments sont recueillis et

PLANCHE I. — Micrographies électroniques par transmission.

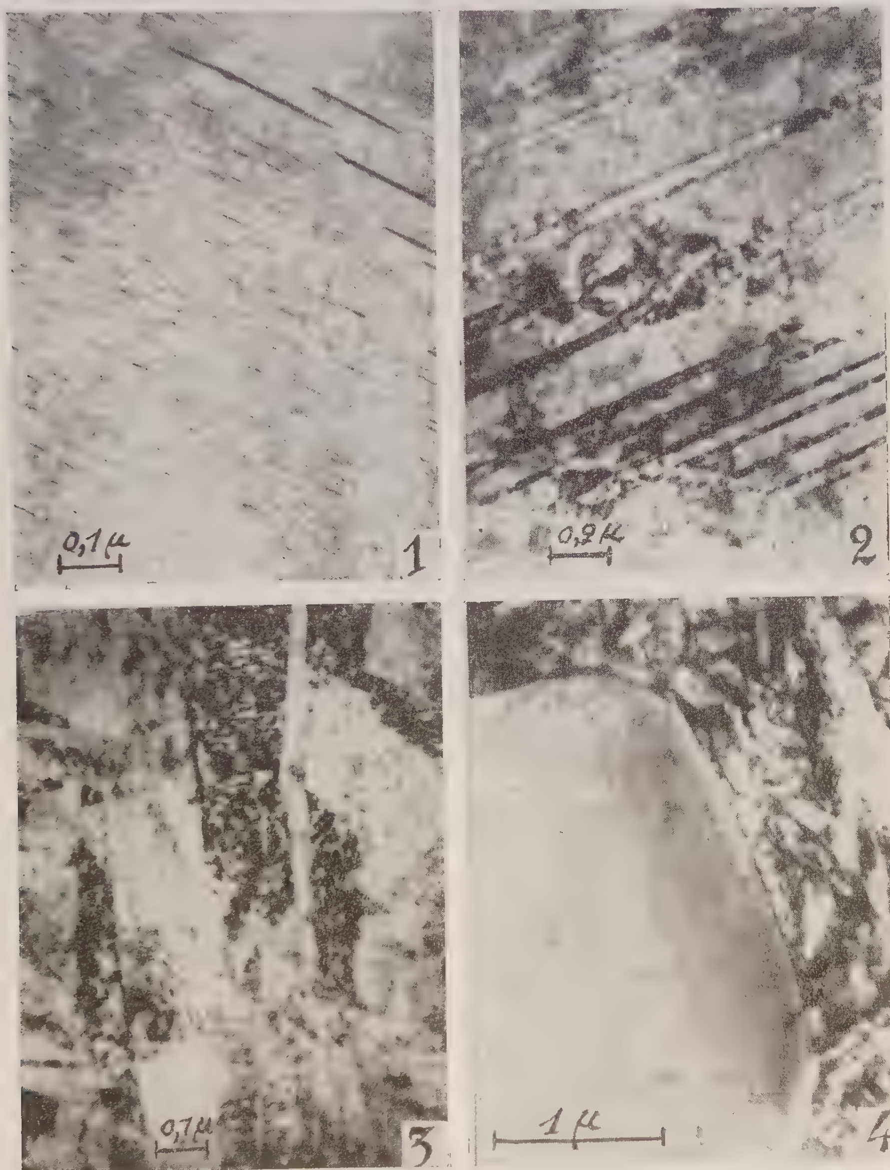


Fig. 1. — Alliage Al-Cu 4 % trempé et revenu 21 jours à 150°C. Phases θ″ et θ′. (G × 80 000.)

Fig. 2. — Alliage Ti-Cu 2 %, 2 h à 900°C et trempé. Plaquettes de phase α de Widmanstäten contenant des globules de Ti_2Cu dans une matrice β. (G × 40 000.)

Fig. 3. — Alliage Ti-Al 6 %, V 4 %. Trempé à 850°C. Revenu 15 mn à 490°C. Empilements aciculaires de plaquettes de phase ω. (G × 70 000.)

Fig. 4. — Alliage Ti-Al 4 %, Mn 4 %. Trempé à 800°C. Revenu 2 h à 600°C. Grain α et grain β décomposé en ω et α. (G × 22 500).

lavés à la manière habituelle. Ils ont une épaisseur d'environ 300-400 Å, suffisamment régulière sur des plages de plusieurs dizaines de microns. Ils fournissent de bonnes images électroniques auxquelles on peut faire correspondre des diagrammes de diffraction et de microdiffraction des électrons. La très mince pellicule d'oxyde dont ils sont parfois recouverts ne constitue pas une gêne appréciable pour les interprétations.

Une série de métaux et alliages ont été étudiés par cette technique, notamment les alliages légers, le titane et ses alliages, le zirconium. Quelques micrographies électroniques et diagrammes de diffraction sont reproduits sur les planches I et II. Dans le cas des Al-Cu 4 %, les phases θ' et θ'' ont été observées et identifiées par leurs images de diffraction, de

PLANCHE II. — Microdiffraction des électrons sur des plages de 2,5 μ de diamètre.

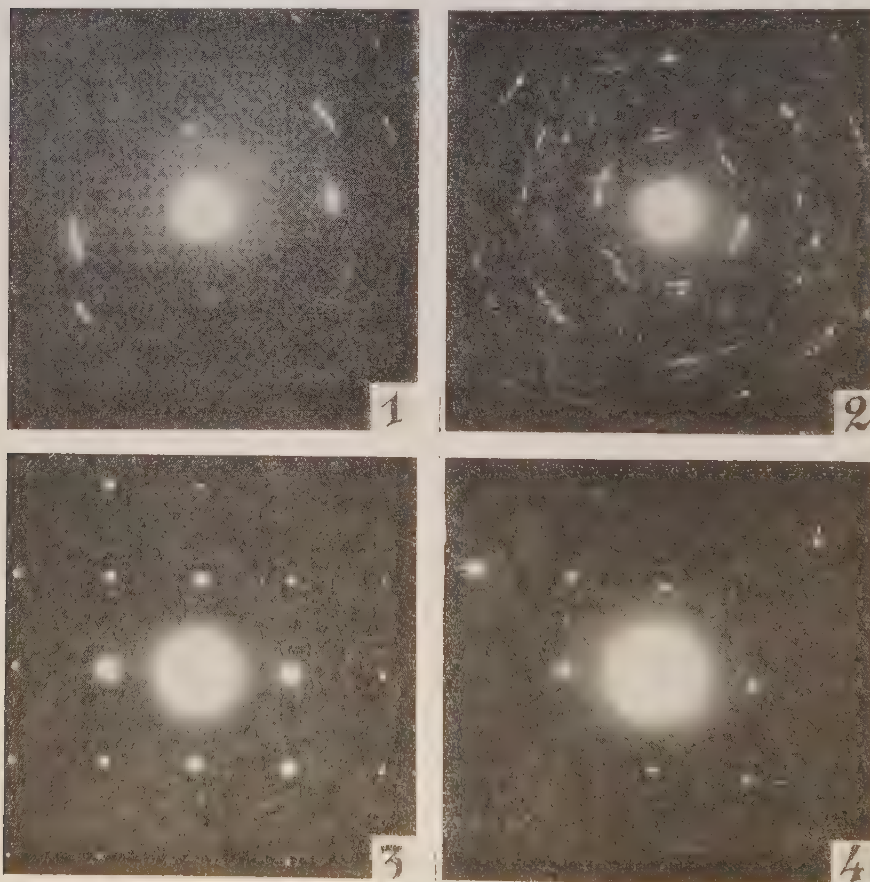


Fig. 1. — Titane écroui.

Fig. 2. — Titane restauré par recuit de 30 mn à 500°C.

Fig. 3. — Alliage Al-Cu 4 % trempé : solution solide α d'orientation (100) [100].

Fig. 4. — Alliage Al-Cu 4 % trempé, revenu 21 jours à 150°C. Solution solide α de même orientation que la figure précédente et taches supplémentaires dues à la phase θ'.

même les phases α, β et ω de différents alliages de titane. Dans l'étude de la recristallisation du titane, nous avons pu retrouver par examen direct du métal les cellules de restauration précédemment décelées par nous sur des répliques de surface ([3]) et déterminer leur structure à l'aide de clichés de microdiffraction des électrons, effectués sur des plages de 1,5 à 2,5 μ de diamètre. Ces exemples ne sont pas limitatifs.

La méthode étend ainsi les avantages de l'examen direct aux études métallographiques systématiques confinées jusqu'à présent dans les techniques de réplique par suite des difficultés d'amincissement des préparations.

(*) Séance du 10 mars 1958.

([1]) R. D. HEIDENREICH, *J. Appl. Phys.*, **20**, 1949, p. 993-1010.

([2]) R. CASTAING et P. LABORIE, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1330.

([3]) A. SAULNIER, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1319.

(*Service de Recherches et Essais Physiques de Péchiney, Chambéry.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Méthode de préparation de bicristaux d'aluminium pur d'orientations déterminées à l'avance.* Note (*) de MM. **CLAUDE GOUX** et **JEAN MONTUELLE**, présentée par M. Georges Chaudron.

Pour la préparation de bicristaux d'aluminium pur, nous avons utilisé une méthode par fusion du type de celle décrite par Chalmers ([1]). Deux germes monocristallins convenablement orientés sont soudés à une plaquette polycristalline; les orientations relatives de ces deux germes sont communiquées à cette dernière par fusion et cristallisation progressives.

Les germes, d'une longueur de 10 cm, proviennent de monocristaux de fusion d'orientations quelconques mais repérées à l'avance. Ils sont montés sur chacun des éléments d'un support double; chaque élément peut être déplacé à volonté par rapport au support, ce qui permet d'orienter les germes. Les orientations sont déterminées par des diagrammes de Laue en retour. Un repérage indéréglable du film par rapport à la chambre photographique et le calcul, d'après les éléments du diagramme, de la distance exacte film-échantillon, permettent des déterminations d'orientations à 10′ près. Les positions des germes sont corrigées d'après les indications des diagrammes à plusieurs reprises jusqu'à l'obtention d'un réglage satisfaisant.

Une plaquette polycristalline est soudée aux extrémités des germes ainsi orientés : cette opération est effectuée sous vide et avec chauffage par induction. Sous vide, les échantillons préalablement décapés par polissage chimique, se soudent facilement.

Les opérations de fusion et de cristallisation progressives sont réalisées sous vide pour éviter la formation de soufflures ou de porosités dans le métal solidifié. L'ensemble germes-plaquette est placé sur un support fixe dans un long four tubulaire, fixe également, dont la température est légèrement inférieure à la température de fusion de l'aluminium. La fusion et la cristallisation progressives sont obtenues grâce à un petit anneau chauffant se déplaçant à l'intérieur du premier four à la vitesse de 8 cm/h. Cette disposition, en diminuant la valeur du gradient thermique dans les échantillons, limite les contraintes prenant naissance pendant le refroidissement.

Dans la suite, une fraction d'échantillon bicristallin tronçonnée par sciage électrolytique, pourra servir à son tour de germe pour la préparation d'une nouvelle longueur de bicristal; cette opération peut être répétée à volonté.

Nous avons constaté que lorsque les axes [100] des germes sont peu inclinés sur l'axe de l'échantillon, le joint du bicristal est très régulier et parallèle à l'axe longitudinal de l'échantillon. Par contre, lorsque l'angle entre l'axe [100] des germes et l'axe de l'échantillon dépasse une dizaine de degrés, le joint présente des irrégularités plus ou moins prononcées constituées par les extrémités d'axes dendritiques; de plus, la longueur de ces dendrites varie de façon irrégulière de sorte que la ligne générale du joint ne se dispose plus parallèlement à l'axe de l'éprouvette et suit un contour plus ou moins sinueux.

Nous avons étudié la perfection de nos échantillons par la méthode de Guinier et Tennevin (2). Il semble que la perfection du réseau soit notablement supérieure à celle qu'indique la plupart des auteurs pour les cristaux de fusion : en effet, nous n'avons décelé, entre les plans réticulaires de régions contiguës des cristaux, que des désorientations de quelques minutes d'arc. Ces résultats, comparables à ceux de Noggle et Koehler (3), nous paraissent pouvoir être attribués au faible gradient de température existant à tout moment dans la partie solidifiée de l'éprouvette.

D'autre part, malgré ces désorientations locales du réseau cristallin, les orientations relatives des deux cristaux se conservent en moyenne sur de grandes longueurs. C'est ainsi que nous avons fabriqué en trois opérations, suivant la technique décrite plus haut, un échantillon bicristallin d'une longueur totale de 50 cm; aux erreurs de détermination près, c'est-à-dire à 30 minutes d'arc près, on retrouve à l'extrémité du bicristal les mêmes orientations relatives que dans les germes de départ.

Nous nous proposons d'étudier les propriétés du joint en fonction des différences d'orientation des cristaux, notamment par des expériences de diffusion.

(*) Séance du 10 mars 1958.

([1]) B. Chalmers, *Canad. J. Phys.*, **31**, 1953, p. 132.

([2]) A. Guinier et J. Tennevin, *Acta Cryst.*, **2**, 1949, p. 133.

([3]) T. S. Noggle et J. S. Koehler, *Acta métal.*, **3**, 1955, p. 260.

(*Centre d'études de Chimie Métallurgique du C. N. R. S., Laboratoire de Vitry.*)

CHIMIE CRISTALLOGRAPHIQUE. — *Sur la stéoréochimie aux rayons X de la pararosaniline et du violet hexaméthylé.* Note de M[lle] **Cécile Stora**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude aux rayons X des cristaux de violet hexaméthylé

$$[N(CH_3)_2-C_6H_4]_3-C_c \ldots Cl,\ 9H_2O$$

et de son carbinol non méthylé la pararosaniline

$$[(NH_2C_6H_5)]_3\equiv C_c-OH,\ H_2O$$

a été entreprise pour éclairer les nombreuses théories émises au sujet de la formation des colorants halochromes ([1]) du triarylméthane. Les deux mailles élémentaires renferment chacune deux molécules, mais avec 18 H_2O pour la première et 2 H_2O pour la deuxième, ce qui d'ailleurs complique notablement leur détermination structurale précise. Nous nous contenterons dans la présente étude des conclusions générales sur la forme de la molécule déduites de la comparaison des projections de Patterson.

A. Projections (*xyo*). — *a. Pararosaniline* (*fig.* 1). — Sur cette projection ponctualisée aucune densité de Patterson ne s'observe sur les traces

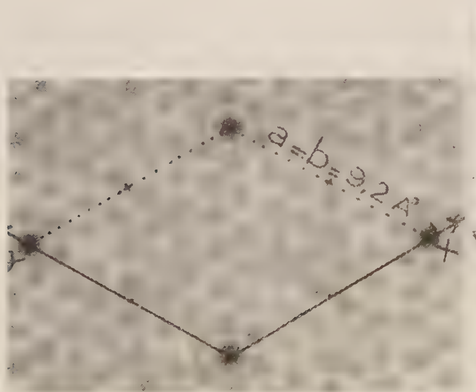


Fig. 1.

Fig. 2.

des deux axes ternaires intérieurs à la maille élémentaire aux 1/3 et 2/3 de la grande diagonale. Ceci, joint à l'ensemble de sommets formant une figure triangulaire autour de ces axes, serait compatible avec l'existence de deux

molécules toutes deux centrées sur l'axe Oz seulement. L'ensemble des six sommets formant un hexagone régulier de côté 1,4 Å centré sur l'origine, correspond, sans ambiguïté possible, à la superposition des vecteurs C—C des côtés des phényles de la molécule. Le premier sommet de cet hexagone faisant un angle de 10° environ avec l'axe Ox indique que le premier phényle d'un résidu trityle fait un angle de 10 ou 70° avec l'axe Ox.

b. Violet hexaméthylé (*fig.* 2). — Cette projection ponctualisée présente au contraire sur chacun des deux axes ternaires internes un sommet entouré de six autres à peu près disposés en hexagone. Une telle figure serait compatible avec la présence d'atomes de chlore ou de résidus trityles centrés par leur carbone central sur les axes ternaires. On retrouve, comme précédemment, autour de l'origine six sommets formant un hexagone de 1,4 Å environ de côté, dont le premier sommet faisant un angle de 30° avec l'axe Ox indique que le premier phényle d'un résidu trityle substitué fait avec l'axe Ox un angle de 30 ou de 90°.

B. Projections (*xoz*). — *a. Pararosaniline* (*fig.* 3). — On note immédiatement sur cette projection corrigée de la température, que l'axe Ox est très peu chargé en sommets de Patterson, ce qui rend peu probable la planéité pour la molécule. L'ensemble des sommets se répartissent, par contre, sur cinq bandes à peu près parallèles à l'axe Ox et distantes entre elles de 1,8 Å environ. Cette répartition répondrait bien à l'existence d'une molécule dont le groupe oxhydrile serait fixé sur le carbone central et dont les phényles seraient inclinés sur ce carbone central d'un angle dont on ne peut dire encore s'il est tétraédrique ou non. Les sommets de Patterson se placent en effet sur des lignes secondaires disposées nettement en losange par rapport aux axes Ox et Oy.

b. Violet cristallisé (*fig.* 4). — A l'encontre de la projection précédente, les sommets les plus importants de cette figure s'alignent sur deux bandes seulement, toutes deux parallèles à Ox : l'une étant l'axe Ox lui-même et l'autre à la côte $z = 1/2$. Une telle disposition est en faveur d'une *molécule en grande partie plane*, les deux molécules de la maille se trouvant dans plans distants entre eux de $c/2 = 3,86$ Å. Cette distance de 3,86 Å, qui est de l'ordre d'une juxtaposition moléculaire par forces de Van der Waals, écarte la possibilité d'une fixation de l'halogène sur le carbone central du résidu trityle substitué, par une liaison covalente (1,76 Å) ou ionique (1,96 Å) car ces deux sortes de liaisons introduiraient des sommets importants de Patterson parallèlement à Ox, à la côte $z = 1/4$ environ.

En résumé, il ressort de cette étude préliminaire que dans le cristal de violet hexaméthylé le *résidu trityle* triaminohexaméthylé *paraît en grande partie plan*, le chlore se trouvant aussi dans ce plan, donc vraisemblablement uni aux groupes $N(CH_2)_3$ puisqu'il ne peut l'être au carbone central. Par contre, dans la molécule de pararosaniline, l'oxhydrile paraît fixé au

carbone central du résidu trityle, servant d'axe ternaire aux phényles aminés qui seraient inclinés sur lui d'un angle supérieur à 90°. Ceci amène à penser que si l'action de l'acide bromhydrique sur le tritanol conduit à un composé dont le carbone est du type diamant [tritane bromé ([2])], son

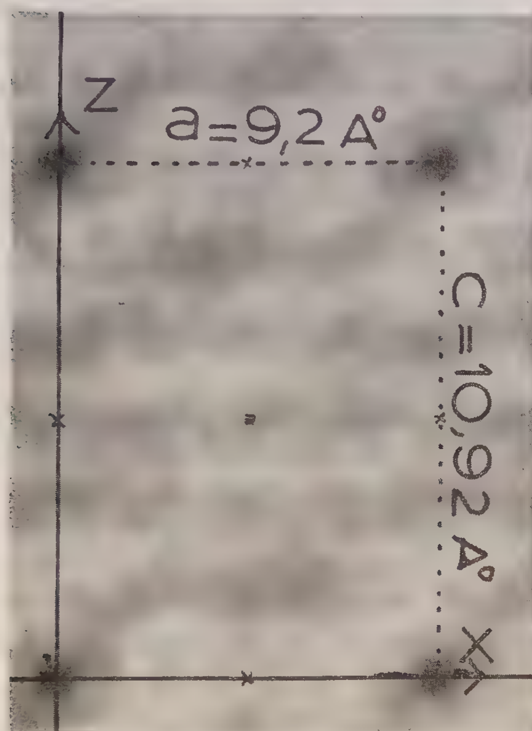


Fig. 3.

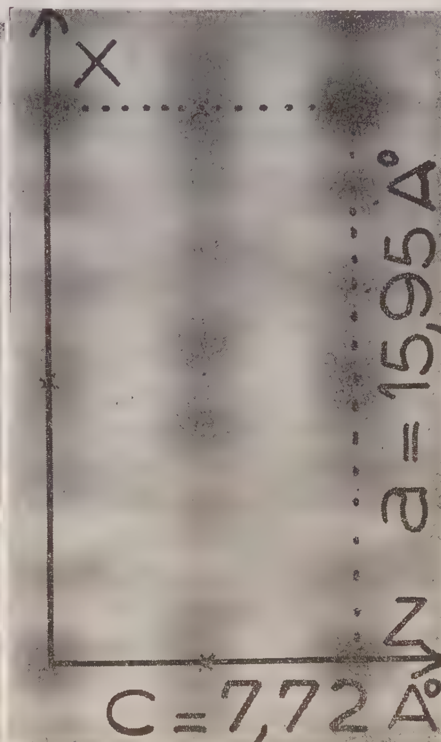


Fig. 4.

action sur le tritanol triaminé fournirait un sel dont le carbone central serait du type graphite. La formation de sels du triphénylméthane substitué du type triarylméthyle plan avait déjà été prévu par la Chimie théorique ([3]) mais sans qu'on ait eu encore la certitude absolue du passage d'un carbone genre diamant au carbone type graphite par action d'un acide. La structure précise des deux cristaux fixera le degré de validité des théories émises au sujet de la formation des sels de tritanol triaminé, la théorie de l'ion carbénium paraissant déjà à rejeter, pour l'état cristallin du moins.

([1]) P. Rumpf, *Ann. Chim.*, 11, 1935, p. 327-442.

([2]) J. Landais, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 648; C. Stora, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 1059; *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1626.

([3]) E. Huckel, *Z. Electrecktrochem.*, 43, 1937, p. 752.

CHIMIE MINÉRALE. — *Comportement thermique de molybdates de nickel hydratés.* Note de Mme **Françoise Corbet**, MM. **René Stefani**, **Jean-Claude Merlin** et **Charles Eyraud**, présentée par M. Paul Pascal.

Les recherches concernant les molybdates de nickel sont, soit très anciennes, soit très récentes, étant donné l'intérêt de ces composés en catalyse (1).

Marckwald (2), le premier, a essayé de déterminer la constitution de molybdates de nickel préparés par voie humide. Colleuille (3) a préparé un sel hydraté, qui lui a permis d'obtenir le molybdate anhydre MoO_4Ni dont il a donné le diagramme de diffraction X.

Dans le but d'étudier le comportement thermique du molybdate de nickel hydraté signalé par Marckwald et par Colleuille, nous nous sommes attachés à définir très exactement les conditions d'obtention et les protocoles de déshydratation.

L'étude de l'influence des pH de précipitation nous a permis de mettre en évidence non pas une, mais deux phases solides hydratées caractérisées par leurs clichés de diffraction X.

Ces deux hydrates sont préparés par addition d'une solution du sel $(NO_3)_2Ni, 6H_2O$ dans l'eau distillée à une solution à l'ébullition de trioxyde de molybdène dans l'ammoniaque diluée. Les deux solutions contenaient au départ des quantités stœchiométriques des réactifs, correspondant à un atome de nickel pour un atome de molybdène. La variation du pH de précipitation est réalisée par variation de la quantité d'ammoniaque utilisée pour dissoudre le trioxyde de molybdène.

TYPE O			
i	d	i	d
ti	8,2I	tf	I,584
tf	4,57	m	I,502
m	4,30	m	I,47I
m	4,06	f	I,426
ti	3,26	af	I,369
ti	2,99	f	I,326
m	2,8I	tf	I,287
af	2,68	af	I,267
m	2,46		
f	2,38		
f	2,27		
af	2,20		
af	2,13		
m	2,05		
af	2,02		
m	I,9II		
m	I,808		
m	I,710		
f	I,67I		
af	I,639		

TYPE M			
i	d	i	d
i	7,29	f	I,733
i	5,07	m	I,662
f	4,7I	tf	I,593
i	3,77	m	I,574
f	3,64	f	I,550
i	3,34	m	I,502
i	3,0I	tf	I,455
f	2,77	tf	I,405
m	2,67	tf	I,395
i	2,59	tf	I,370
tf	2,53	tf	I,334
f	2,4I	f	I,309
tf	2,36	tf	I,274
m	2,3I	tf	I,256
f	2,23	tf	I,242
f	2,00		
f	I,960		
m	I,85I		
f	I,807		
m	I,788		

TYPE F					
i	d	i	d	i	d
ti	6,I6	m	2,I6	f	I,550
f	5,50	f	2,I5	f	I,537
f	4,94	f	2,09	f	I,519
m	4,67	ti	2,05	ti	I,493
f	4,44	m	I,976	m	I,453
f	4,38	f	I,952	m	I,435
f	4,07	ti	I,907	i	I,407
m	3,77	f	I,87I	i	I,395
ti	3,50	f	I,840	tf	I,371
m	3,33	f	I,827	tf	I,369
f	3,27	f	I,820	tf	I,35[illegible]
tf	3,24	f	I,794	tf	I,327
f	3,I6	f	I,745	m	I,282
ti	3,09	m	I,712	m	I,277
f	3,00	tf	I,645	m	I,266
ti	2,74	i	I,626	m	I,26I
f	2,64	i	I,6I5	i	I,254
m	2,47	i	I,59I	f	I,2I4
m	2,40	i	I,58I		
m	2,32	f	I,564		

TYPE N			
i	d	i	d
m	6,70	m	I,987
f	6,20	tf	I,944
f	4,97	m	I,904
f	4,64	tf	I,85I
tf	4,46	m	I,742
m	3,78	m	I,695
m	3,50	f	I,665
tf	3,42	m	I,638
ti	3,35	tf	I,598
m	3,27	m	I,57I
m	3,I2	tf	I,546
m	2,77	m	I,524
tf	2,7I	f	I,459
m	2,65	m	I,435
f	2,48	f	I,379
m	2,30	tf	I,274
m	2,22	m	I,204
tf	2,I8		
f	2,I5		
f	2,05		

ti : trés intense; i : intense; m : moyenne; af : assez faible; f : faible; tf : trés faible.

Pour des pH de précipitation inférieurs à 5,6, le produit obtenu est jaune, stœchiométrique en nickel-molybdène, caractérisé par un cliché de diffraction X du type O du tableau ci-dessus. Il correspond à la formule MoO_4Ni, $x H_2O$, εNH_3.

Pour des pH supérieurs à 6, le produit obtenu est vert pâle, basique, caractérisé par un cliché de diffraction du type M. Il correspond à la formule MoO_3, $y NiO$, $z H_2O$, $\varepsilon' NH_3$. y est toujours plus grand que 1 et croît entre 1 et 2 en même temps que le pH de précipitation.

Aux pH intermédiaires les deux phases coprécipitent comme le montrent les diagrammes de diffraction X.

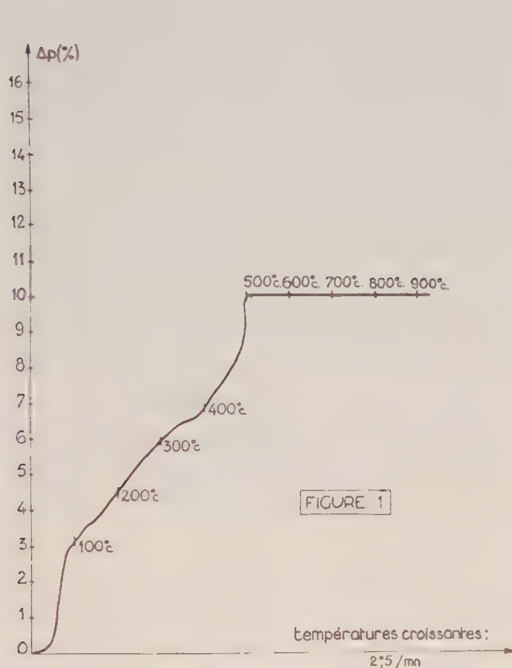


Fig. 1.

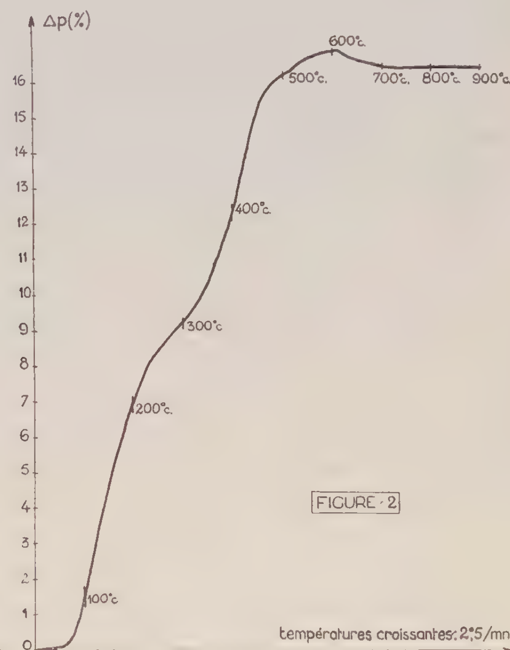


Fig. 2.

La figure 1 représente la perte de poids du molybdate hydraté « type O », réalisée à la thermobalance Chevenard avec une montée de température de 2,5° C/mn. A 900° C le produit final correspond au molybdate de nickel anhydre obtenu par Colleuille ([3]). Il se caractérise par un diagramme de diffraction X de type P du tableau ci-joint. Le traitement du même produit sous vide, à la thermobalance Eyraud conduit à la même phase finale. L'ammoniac contenu dans le produit de départ (0,8 à 1 %) n'a pas d'influence réductrice.

La figure 2 représente le comportement thermique à l'air du molybdate basique étudié à la thermobalance Chevenard. Le programme de montée de température est identique au précédent. La première perte d'eau

jusqu'à 300° C ne change pas le diagramme de diffraction X du produit. Entre 600 et 900° C une reprise de poids correspond à une réoxydation à l'air d'une phase réduite. La phase réduite a pu être caractérisée par un cliché de diffraction X réalisé en arrêtant le chauffage à 600° C. En plus d'un diagramme flou d'oxyde de nickel Ni O, mal organisé, on observe une famille de raies caractéristiques de cette phase réduite (type N du tableau). La réduction résulte de la teneur en ammoniac qui est de 1,7 % pour le produit étudié, et qui varie avec le pH de précipitation. On obtient aussi cette famille de raies par chauffage sous vide, à une pression inférieure à 10^{-3} mm de mercure, du même hydrate de départ. Les raies en question n'ont pas été indexées, ni d'ailleurs celles des autres diagrammes O, M et P. Les mailles élémentaires qui leur correspondent appartiennent aux systèmes triclinique ou peut-être monoclinique. La réoxydation par chauffage à l'air de cette phase réduite conduit au molybdate anhydre stœchiométrique MoO_4Ni, à côté du Ni O correspondant à l'excès de nickel du molybdate basique de départ.

Nous avons donc mis en évidence deux structures cristallines hydratées de molybdates de nickel, dont l'une est stœchiométrique en molybdène-nickel, l'autre basique et de composition chimique variable. Le chauffage du composé stœchiométrique conduit au molybdate stœchiométrique anhydre. Le chauffage des composés basiques conduit, du fait de la présence d'ammoniac et de l'excès de nickel, à deux phases : l'une constituée d'un molybdate réduit à un degré d'oxydation global compris entre Mo^{+5} et Mo^{+6}, l'autre constituée de Ni O. On passe de la phase réduite au molybdate MoO_4Ni par chauffage à l'air au-dessus de 610° C.

(1) A. Silvent et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1416.
(2) Marckwald, *Inaug. Diss. Basel*, Berlin, 1895.
(3) Y. Colleuille, *Thèse*, Lyon, 1955.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'évolution de la structure de la zircone quadratique provoquée par la dissolution de petites quantités d'oxydes étrangers*. Note (*) de MM. **Jochen Stocker**, **Robert Collongues** et Mlle **Monique Moser**, présentée par M. Georges Chaudron.

On connaît deux variétés allotropiques de la zircone pure : la variété monoclinique stable de la température ordinaire à 1 100° environ et la variété quadratique stable au-dessus de 1 100°. Au-dessus de 1 900° existerait une forme cubique qui n'a pu être préparée qu'à l'état métastable à basse température (1), (2). Cette forme cubique peut être stabilisée par dissolution d'oxydes étrangers tels que la chaux ou la magnésie. Les mailles cristallines de ces trois variétés sont voisines : la zircone cubique a une structure de type fluorine; les

mailles de la zircone quadratique et de la zircone monoclinique correspondent à des déformations de la structure fluorine.

Nous nous proposons de montrer que la dissolution dans la zircone de petites quantités d'oxydes étrangers provoque une modification continue du réseau quadratique : suivant la nature de l'oxyde d'addition, la maille cristalline évolue soit vers une maille cubique, soit, au contraire, vers une maille plus déformée.

La méthode habituelle de préparation de la zircone quadratique est la précipitation par l'ammoniaque à partir d'une solution de sel de zirconium. Le précipité amorphe cristallise aux environs de 500°. Les paramètres cristallins de la zircone quadratique obtenue sont : $a = b = 5,075$ kX; $c = 5,156$ kX; $c/a = 1,016$.

Nous préparons des solutions solides à faible teneur en oxydes étrangers par la méthode de coprécipitation à l'état amorphe [3].

Par exemple, nous obtenons des solutions solides $ZrO_2 — MnO$ contenant de 1 à 20 % d'oxyde de manganèse par coprécipitation à partir d'un mélange convenable d'oxychlorure de zirconium et de chlorure $MnCl_2$. La cristallisation du précipité amorphe est effectuée par un chauffage de 5 mn à 750° dans l'hydrogène [4].

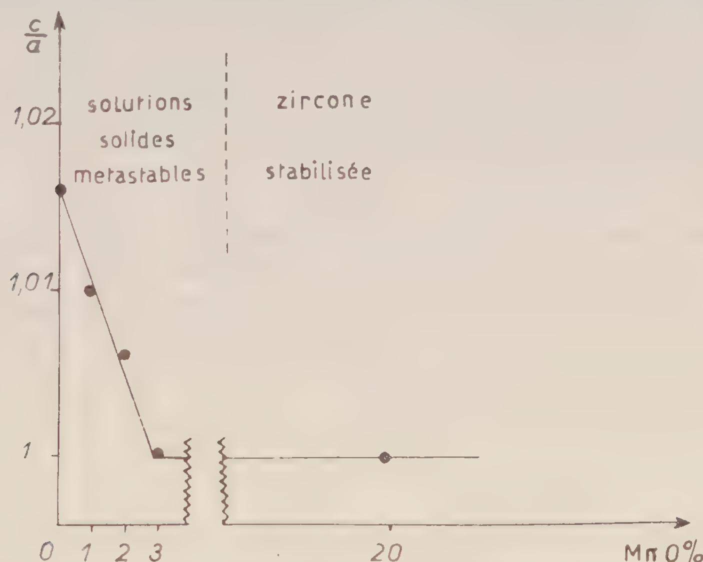


Fig. 1. — Variation du rapport *c/a* des axes de la maille des solutions solides quadratiques ZrO_2-MnO en fonction de la teneur en oxyde de manganèse.

Le diagramme de Debye-Scherrer des produits obtenus présente les interférences d'une phase quadratique. Le rapport *c/a* des axes de la maille diminue lorsque la teneur de la solution solide en oxyde de manganèse augmente (*fig.* 1). Par exemple, pour la solution solide $ZrO_2 — 2\%$ MnO :

$a = 5{,}082$ kX, $c = 5{,}112$ kX, $c/a = 1{,}006$. Pour une teneur de 3 % en oxyde de manganèse, on obtient une phase cubique $c/a = 1$.

D'autres oxydes, en particulier la magnésie, forment également avec la zircone des solutions solides quadratiques métastables telles que c/a (solution solide) $<$ c/a (zircone pure) et provoquent donc une évolution du réseau quadratique vers un réseau cubique.

On peut déduire de ces expériences une conséquence importante : il n'existe aucune discontinuité entre la structure de la zircone quadratique et celle des solutions solides cubiques.

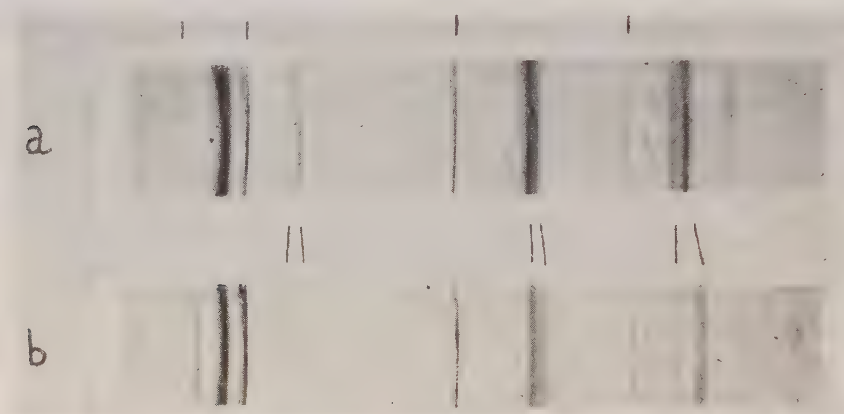


Fig 2. — Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique $\lambda_{K_\alpha Co}$) de la zircone quadratique (a) et de la solution solide quadratique ZrO_2-15 % TiO_2 (b). La variation du rapport c/a des axes de la maille est révélée par l'écartement des raies des doublets (002-200), (202-220), (113-311). Les raies de l'étalon NaCl sont marquées par un tiret.

Inversement, il est possible de préparer des solutions solides quadratiques à base de zircone telles que le rapport c/a des axes de la maille augmente lorsque la teneur en oxyde d'addition augmente. Par exemple, nous avons préparé des solutions solides $ZrO_2 - TiO_2$ par coprécipitation à partir d'un mélange de solutions d'oxychlorure de zirconium et de chlorure $TiCl_3$ [3]. La solution solide à 15 % de rutile a pour paramètres :

$$a = b = 5{,}040 \text{ kX}; \qquad c = 5{,}173 \text{ kX}; \qquad \frac{c}{a} = 1{,}026 \quad (\textit{fig. } 2).$$

D'autres oxydes provoquent une déformation semblable du réseau de la zircone quadratique, par exemple la cassitérite, ($c/a = 1{,}027$ pour la solution solide ZrO_2 — 15 % SnO_2), l'oxyde de vanadium ($c/a = 1{,}025$ pour la solution solide ZrO_2 — 5 % V_2O_5), l'oxyde de germanium GeO_2, l'oxyde de molybdène MoO_3. Il est remarquable de constater que ces oxydes forment en général des composés avec la zircone [5].

Nous préciserons, dans une publication ultérieure, les principaux facteurs qui déterminent la structure des solutions solides à base de zircone.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) A. Charlesby, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 340.

(2) M. Wittels et F. Sherrill, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 643.

(3) J. Stocker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.

(4) J. Stocker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 695.

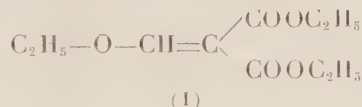
(5) J. Stocker, M. Moser et R. Collongues, *Colloque National sur la Chimie des Hautes températures*, Paris, 1957 (sous presse.)

(*Laboratoire de Vitry du Centre National de la Recherche Scientifique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Généralisation de la méthode dite de « condensation thermique » à la synthèse de coumarines non substituées en position 4.* Note (*) de Mlle **Marie Cécile Gerphagnon**, MM. **Darius Molho** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Marcel Delépine.

La méthode dite de « condensation thermique », appliquée à des mélanges d'éthoxy-méthylène-malonate d'éthyle et d'un phénol, aboutit à des coumarines carbéthoxylées ou non en position 3, mais ne comportant pas de substituant sur le carbone n° 4.

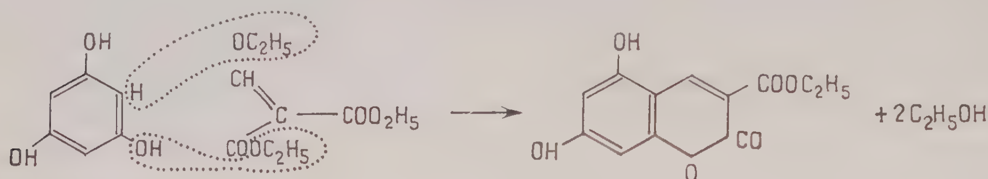
Au cours de nos publications antérieures (1), (2), (3), nous avons montré que les esters β-cétoniques et maloniques peuvent se condenser avec les phénols, à chaud et en l'absence de catalyseurs, en aboutissant à des chromones, des flavones ou des hydroxy-4 coumarines. Il a pu être ainsi observé que seuls les esters maloniques monosubstitués sont capables de réagir, alors que les esters non substitués, ou disubstitués n'aboutissent jamais à des composés définis. On pouvait se demander quel allait être le comportement vis-à-vis des phénols, de l'éthoxy-méthylène-malonate d'éthyle (I). Ce dérivé, en effet, peut être considéré soit comme un malonate disubstitué (I), soit comme un ester β-aldéhydique carbéthoxylé (III) (éther éthylique de la forme énolique du formylmalonate d'éthyle).



L'expérience a montré que le composé (I) réagit effectivement comme les esters β-cétoniques, mais en donnant naissance dans tous les cas à des dérivés coumariniques et non à des chromones. Au cours de la condensation il y a parfois élimination d'un groupement $-COOC_2H_5$; mais une telle « décarbéthoxylation » ne se produit pas dans tous les cas, et il est quelquefois possible

d'isoler les esters éthyliques des acides coumarine-carboxyliques-3, qui peuvent être considérés comme des termes intermédiaires dans cette réaction.

A titre d'exemple la photoglucine et l'éthoxy-méthylène-malonate d'éthyle se combinent de la façon suivante :



Notons que dès 1929 Weiss et Kratz ([4]) avaient réussi la synthèse de l'ombelliférone-carbonate d'éthyle en faisant réagir de l'éthoxy-méthylène-malonate d'éthyle avec la résorcine en présence d'éthylate de sodium comme catalyseur. Il est intéressant de signaler que dans cet exemple particulier la réaction ainsi catalysée aboutit au même composé que la condensation thermique sans catalyseur, ce qui n'est pas toujours le cas, comme nous l'avons maintes fois signalé ([5]). Par contre, le rendement obtenu au cours des réactions catalysées par l'éthylate de sodium est toujours très inférieur à celui que permet d'atteindre la condensation thermique. En effet, en généralisant la méthode de Weiss et Kratz à d'autres phénols, non étudiés par ces auteurs, nous avons constaté que seule la résorcine donne des rendements acceptables en coumarine.

Partie expérimentale. — *Hydroxy*-7, *carbéthoxy*-3 *coumarine* (*ou ombelliférone-carbonate d'éthyle*-3) : $C_{12}H_{10}O_5$. — Un mélange de résorcine (2,5 g) et d'éthoxy-méthylène malonate d'éthyle (5 g) est chauffé lentement à 190-210° C. Cette température est maintenue pendant 3 h 30 mn. Après refroidissement le produit obtenu est épuisé à l'eau bouillante puis recristallisé dans l'alcool. F 168°. Rdt. 18 %. Spectre ultraviolet : maximum à 350 mμ et minimum à 270 mμ.

Cette substance avait déjà été préparée antérieurement par condensation de la résorcine avec l'éthoxy-méthylène malonate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium ([4]).

Ombelliférone : $C_9H_6O_3$. — L'ester précédent, saponifié et décarboxylé, aboutit à un composé identique à l'ombelliférone ([7]) par son point de fusion (228°), son point de fusion mélangé, et son spectre ultraviolet (maximum à 315 mμ et minimum à 260 mμ).

Dihydroxy-5.7 *coumarine :* $C_9H_6O_4$. — 5 g de phloroglucine et 10 g d'éthoxy-méthylène-malonate d'éthyle sont chauffés progressivement jusqu'à 160° et maintenus à cette température pendant 1 h. La masse réactionnelle est recristallisée dans l'eau bouillante. Rdt 30 %. Le corps obtenu (F 250°) est identique à un échantillon de référence préparé selon Gattermann ([8]). Maximum dans

l'ultraviolet à 260 et 335 mμ et un minimum à 275 mμ. Dérivé diacétylé ($C_{13}H_{10}O_6$) : F 138°. Maximum dans l'ultraviolet à 285 mμ.

Citroptène (diméthoxy-5.7 coumarine) : $C_{11}H_{10}O_4$. — Il s'obtient par méthylation du composé précédent au moyen de sulfate de méthyle, en présence de carbonate de potassium et en solution acétonique (F 147°,5 C, non abaissé avec un échantillon de référence de citroptène).

Dihydroxy-5.7 carbéthoxy-3 coumarine : $C_{12}H_{10}O_6$. — *a. par condensation thermique* : un mélange de 5 g de phloroglucine et de 10 g d'éthoxy-méthylène-malonate d'éthyle est porté rapidement à 170° et maintenu pendant 45 mn à cette température. Le produit formé fond avec décomposition à 300°, après recristallisation dans l'alcool Rdt = 28 % ;

b. par condensation catalysée par l'éthylate de sodium : elle s'effectue par ébullition d'une solution de 5 g de phloroglucine et 10 g d'éthoxy-méthylène-malonate d'éthyle, dans 45 cm³ d'alcool absolu et 1 g de sodium. Le rendement de cette condensation est particulièrement faible.

Esculétol : $C_9H_6O_4$. — Par condensation de 5 g d'hydroxy-hydroquinone et de 9 g d'éthoxyméthylène-malonate d'éthyle à 110-120° pendant 30 mn, puis recristallisation dans l'eau bouillante. Le produit ainsi obtenu fond à 270° et est identique à un échantillon authentique de référence. Spectre ultraviolet avec maxima à 260, 300 et 350 mμ.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) VERCIER, MOLHO et MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1950, p. 1249.

(2) MENTZER, MOLHO et VERCIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, p. 485.

(3) MENTZER et PILLON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 444.

(4) WEISS et KRATZ, *Mon.*, 51, 1929, p. 391.

(5) Voir cependant le comportement thermique différent de l'acétylacétate d'éthyle suivant la structure du phénol en réaction (6).

(6) D. MOLHO, *Hétérocycles oxygénés*, (*Colloques Internationaux du C. N. R. S.*, Lyon, 1955, p. 222).

(7) PECHMANN, *Ber.*, 34, 1901, p. 386.

(8) GATTERMANN, *Ann. Chem.*, 357, 1907, p. 346.

(*Laboratoire de chimie biologique de la Faculté des Sciences, 93, rue Pasteur, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de quelques composés obtenus par condensation de l'acétylacétone sur différents aldéhydes aromatiques ou hétéro-cycliques.* Note (*) de MM. **PHILIPPE DELEST** et **ROBERT PALLAUD**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs indiquent le mode de préparation des composés obtenus par condensation de l'acétylacétone sur différents aldéhydes, et décrivent les composés obtenus.

Dans une Note précédente, nous avons indiqué les modes d'action de substances aptes à catalyser les réactions de condensation de l'acétylacétone avec divers aldéhydes. Il nous a paru indispensable de donner quelques précisions sur les composés préparés, et leur mode de préparation.

Ce dernier est des plus simples : on introduit dans un Erlenmeyer en solution hydroalcoolique à 50 %, un mélange en proportions équimoléculaires d'acétylacétone et d'aldéhyde; puis on ajoute le catalyseur (environ 10 % du poids des corps mis en présence). On observe généralement l'apparition d'une coloration plus ou moins foncée, accompagnée d'une augmentation notable de la viscosité. On constate souvent une légère élévation de la température. La durée de la réaction est plus ou moins longue : elle dépend, d'une part des composés mis en présence, et d'autre part de la nature de l'agent de condensation. Les produits de la réaction, *qui sont solides*, sont purifiés par recristallisation dans des solvants appropriés (ligroïne, alcool, acétate d'éthyle).

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

				Analyse.					
				Calculé (%).			Trouvé (%).		
Noms.	Catalyseur.	Formules brutes.	F (°C).	C.	H.	S.	C.	H.	S.
Diméthoxy-3.4 benzylidène pentanedione-2.4	*a*	$C_{14}H_{16}O_4$	104	67,7	6,5	–	67,8	6,8	
Cinnamylidène-3 pentanedione-2.4	*b*	$C_{14}H_{14}O_2$	98	78,5	6,5	–	78,2	6,7	
Phényl-4 cinnamylidène-3 pentanedione-2.4	*c*	$C_{20}H_{18}O_2$	200-201	82,8	6,2	–	82,3	6,3	–
3-Acénaphtylidène pentanedione-2.4	*c*	$C_{18}H_{19}O_2$	181-182	80,8	7,1	–	80,5	7,3	
Isopropyl benzylidène-3 pentanedione-2.4	*c*	$C_{15}H_{18}O_2$	144-145	78,3	8,0	–	77,9	7,8	
Hydroxy-2 benzylidène-3 pentanedione-2.4	*b*	$C_{12}H_{10}O_3$	99,5-100	70,4	6	–	70,01	5,9	
Méthoxy-3 benzylidène-3 hydroxy-4 pentanedione-2.4	*b*	$C_{13}H_{14}O_4$	129-130	66,6	6,4	–	66,4	6,1	
5-Éthoxy-3 benzylidène-3 hydroxy-4 pentanedione-2.4	*a*	$C_{14}H_{16}O_4$	125-126	67,7	6,5	–	67,3	6,6	
4-Diméthoxy benzylidène-3 hydroxy-4 pentanedione-2.4	*b*	$C_{14}H_{16}O_4$	104-105	67,7	6,5	–	67,8	6,8	–
Furyl-3′ propène-2′ ylidène-3	*b*	$C_{12}H_{12}O_3$	69	70,5	6,05	–	70,2	5,9	–
Thiénylidène acétylacétone	*c*	$C_{10}H_{10}O_2S$	132-133	61,8	5,1	10,1	61,3	5,5	10,1

Catalyseurs : *a*. Pipéridine, amidure de sodium; *b*. Dowex 2, amberlite I. R. 410. alassion A. N., Dowex 3, amberlite I. R. 4 B.; *c*. Pipéridine.

Ces produits présentent un encombrement stérique très marqué, ce qui rend difficile la préparation des dérivés cristallisés caractéristiques (phénylhydrazines, heptazines).

(*) Séance du 10 mars 1958.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Basicité des amino-alcools et relation de Mac Innes.* Note (*) de M^lle^ **Gisèle Girault** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a étudié la basicité d'une série d'amines aliphatiques hydroxylées à l'extrémité d'une chaîne hydrocarbonée non ramifiée. Les valeurs trouvées pour leurs pK_H, ainsi que pour celui de l'hydroxylamine, peuvent être exprimées par une relation linéaire empirique, en fonction de l'inverse de la distance, évaluée le long de la chaîne, depuis le centre de l'atome d'oxygène du substituant jusqu'au pôle d'attraction des ions H^+.

Nous avons constaté, dans un travail antérieur, que les amines aliphatiques ω-bromées n'obéissaient pas à la relation linéaire empirique de Mac Innes. Ce dernier avait remarqué, en effet, que si l'on porte sur un graphique le pK_H des acides chlorés en fonction de l'inverse de la distance entre le carboxyle et le substituant, exprimée en nombre de carbones intercalaires, les points représentatifs se placent sur une droite. Dans d'autres cas, on peut mettre en évidence une relation linéaire analogue en exprimant l'écartement en fonction du nombre de liaisons entre le groupement ionisable et le groupement polaire ([1]), ou encore, en fonction de la distance en angströms évaluée le long de la chaîne ([2]).

Nous avons cherché à établir un parallélisme entre le comportement particulier des amines bromées et le fait qu'en raison de la mobilité du brome, les termes intermédiaires ont une très forte tendance à la cyclisation lorsque le nombre des groupements CH_2 intercalaires est tel qu'il détermine une grande probabilité de rapprochement des deux extrémités réactives de la molécule. Si cette idée est justifiée, on peut s'attendre à ce que les amines hydroxylées ne présentent pas la même anomalie, puisqu'elles ne fournissent pas spontanément des bases cycliques. Pour le vérifier, nous avons mesuré les constantes de dissociation d'une série d'amino-alcools en solution N/100, par potentiométrie, à l'aide d'une électrode en verre, avec une limite d'erreur ne dépassant pas 0,04 unité de pH. Les résultats obtenus figurent dans la première colonne du tableau. Le premier terme de la série manque, puisque l'hydroxyméthylamine n'existe pas. En revanche, nous avons inclus dans le tableau le pK_H de l'hydroxylamine, dérivé hydroxy-aminé le plus simple, sans carbone.

Nous avons essayé trois types d'extrapolation. Sur un premier graphique,

nous avons porté les valeurs obtenues, en fonction de l'inverse du nombre n de groupements CH_2 intermédiaires : la meilleure extrapolation donne la relation $pK_{H(1)} = 11,07 - 2,9/n$; il n'est évidemment pas question d'inclure l'hydroxylamine dans cette série. On peut essayer de le faire si l'on compte le nombre $n+1$ de liaisons; on a alors $pK_{H(2)} = 11,2 - 4,17/(n+1)$, mais une telle extrapolation, linéaire pour les termes de rang élevé, conduit pour l'hydroxylamine et même pour l'éthanolamine, à des résultats tout à fait aberrants. Enfin, nous avons porté les pK_H expérimentaux en fonction de l'inverse de la longueur de la chaîne, évaluée en prenant pour les rayons de liaison des divers atomes, les valeurs indiquées par Pauling, soit 0,66 Å pour O non conjugué, 0,70 Å pour N et 0,77 Å pour C aliphatique. On retrouve encore une relation permettant d'inclure le pK_H de l'hydroxylamine : $pK_{H(3)} = 11,3 - 7,3/d$. La concordance entre valeur expérimentale et valeur calculée n'est toujours pas excellente en ce qui concerne l'éthanolamine; elle est au contraire très bonne pour les termes supérieurs et aussi pour l'hydroxylamine, ce qui est particulièrement intéressant.

Amino-alcool.	pK_H mesuré (20°).	$pK_{H(1)}$.	$pK_{H(2)}$.	$pK_{H(3)}$.
$HO-NH_2$	5,96 ([3])	–	7,03	5,94
$HO-(CH_2)_2NH_2$	9,55 (*)	9,62	9,81	9,65
$HO-(CH_2)_3NH_2$	10,16	10,10	10,16	10,08
$HO-(CH_2)_4NH_2$	10,35	10,35	10,37	10,33
$HO-(CH_2)_5NH_2$	10,52 (**)	10,49	10,51	10,50
$HO-(CH_2)_6NH_2$	10,62 (**)	10,59	10,61	10,61

(*) La mesure a été en réalité effectuée à 23° : on avait alors 9,49; on a adopté pour la correction les coefficients de Hall et Sprinkle ([4]).

(**) La mesure a été effectuée à 21°; on trouvait respectivement 10,50 et 10,60.

De toute façon, quelle que soit l'expression envisagée, on peut dire que l'influence du substituant sur le pK_H de ces bases est, à de faibles fluctuations près, inversement proportionnelle à la distance évaluée le long de la chaîne. D'après ces résultats, il semble que l'interaction entre groupement polaire et groupement ionisable soit beaucoup plus forte à travers la chaîne qu'à travers l'espace environnant, puisque la distance réelle moyenne entre les deux groupements et la longueur de la chaîne de l'oxygène jusqu'à l'azote sont deux grandeurs tout à fait différentes. Cela montre, une fois de plus, que dans les calculs de force électrostatique entre les deux groupements, il faut tenir compte, non seulement de la constante diélectrique du solvant, mais aussi, dans une grande mesure, de celle de l'espace occupé par la molécule dissoute.

On pouvait penser qu'en solution concentrée, les amino-alcools seraient vraisemblablement associés par les groupements OH, et que cette association se traduirait par une variation de basicité. Nous avons donc mesuré

les pK_H en solutions N/10 et N/100 et, à titre de comparaison, dans les mêmes conditions, celui d'une amine primaire aliphatique. Dans le tableau suivant, à côté des résultats expérimentaux, nous avons fait figurer les valeurs corrigées, en appliquant, pour la correction d'activité, la formule $\log f = -BZ\sqrt{\mu}$ (avec B = 0,5, Z = valence des ions, μ = force ionique) et en effectuant également la correction d'hydrolyse.

		N/10.		N/100.	
Amine.	t (°C).	pK_H mesuré.	pK_H corrigé.	pK_H mesuré.	pK_H corrigé.
$HO-(CH_2)_3NH_2$	18	10,24	10,14	10,18	10,17
$HO-(CH_2)_5NH_2$	23	10,56	10,47	10,46	10,46
$HO-(CH_2)_6NH_2$	21	10,67	10,58	10,60	10,60
$CH_3-(CH_2)_2NH_2$	23	10,70	10,61	10,65	10,65

L'effet envisagé ne se manifeste pas : la différence de pK_H entre la solution concentrée et la solution diluée est du même ordre de grandeur pour les amino-alcools et pour l'amine non hydroxylée.

Nous avons également voulu voir si l'effet de sel était plus important pour les amino-alcools que pour une amine aliphatique quelconque. Nous avons mesuré le pK_H de l'hydroxy-5 pentylamine en solution N/100 contenant du chlorure de sodium à la concentration N/10. On trouve 10,52 au lieu de 10,46 (23°), tandis que dans les mêmes conditions, pour la propylamine, on trouve 10,68 au lieu de 10,63 (24°). Ici encore, les écarts sont égaux, compte tenu de la précision des mesures.

Remarquons que la formule classique utilisée ci-dessus fournit une valeur de la correction d'activité un peu trop forte; les pK_H mesurés dans les solutions salines N/10 et corrigés sont inférieurs à ceux qu'on obtient, également après correction d'activité, en l'absence de chlorure de sodium : 10,36 au lieu de 10,43 pour l'hydroxypentylamine et 10,52 au lieu de 10,60 pour la propylamine.

Tous les amino-alcools étudiés sont de provenance commerciale et ont été purifiés par distillation; les PF et les PE concordaient bien avec les données de la bibliographie.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) G. Girault et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 663.

(2) P. Rumpf et J. Sadet, *Bull. Soc. Chim.* mars 1958 (sous presse).

(3) E. A. Braude et F. C. Nachod, *Determination of organic structures by physical methods*, Academic Press. Inc., New York, 1955 (d'après G. Briegleb).

(4) N. F. Hall et M. R. Sprinkle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1952, p. 3469-3485.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., à Bellevue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des iodoalcoylgermanes et synthèse de nouveaux tétraalcoylgermanes mixtes.* Note (*) de MM. **Michel Lesbre** et **Pierre Mazerolles**, présentée par M. Marcel Delépine.

En présence d'iodure d'aluminium, l'iode réagit quantitativement sur les tétraalcoylgermanes symétriques; les dérivés obtenus réagissent sur les magnésiens pour donner des alcoylgermanes mixtes.

On ne trouve décrits dans la bibliographie qu'un très petit nombre de tétraalcoylgermanes mixtes ([1]), ([2]). Il est en effet difficile d'obtenir directement les halogénures d'alcoylgermanium pur en quantité suffisante en utilisant l'action de $GeCl_4$ ou $GeBr_4$ sur les magnésiens ou les lithiens ([3]). D'autre part, les tétraalcoylgermanes symétriques sont difficilement clivés par les halogènes : le brome agit lentement ([4]) et ne permet pas d'obtenir directement des dérivés polybromés purs; l'iode ne réagit généralement pas ([5]), ([6]) ou son action est très incomplète ([7]),

Nous avons observé qu'en présence d'iodure d'aluminium, l'iode peut réagir quantitativement sur les tétraalcoylgermanes. Notre étude a porté sur les cinq premiers tétraalcoylgermanes symétriques normaux et sur le tétraisobutylgermane. Ce dernier composé, ainsi que les monoiodures $(nC_5H_{11})_3GeI$ et $(iC_4H_9)_3GeI$ n'ont pas été décrits.

Nous donnons ci-dessous leurs constantes physiques :

						Analyse							
				RM$_D$		C %		H %		Ge %		I	
	É (°C).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.
$(i\text{-}C_4H_9)_4Ge$....	$135/_{17}$	$1{,}459_4$	$0{,}937_4$	87,6	87,8	$63{,}8_1$	$63{,}6_2$	$12{,}0_5$	$12{,}2_3$	$24{,}1_2$	$24{,}2_2$	–	–
$(i\text{-}C_4H_9)_3GeI$...	$137\text{-}138/_{13}$	$1{,}509_8$	$1{,}354_3$	81,9	81,8	–	–	–	–	$19{,}5_8$	$19{,}4_5$	$34{,}2_2$	34,8
$(n\text{-}C_5H_{11})_3GeI$..	$184\text{-}185/_{11}$	$1{,}502_3$	$1{,}268_6$	95,8	96,1	–	–	–	–	$17{,}5_8$	$17{,}6_5$	$30{,}7_3$	$30{,}7_7$

Lorsqu'en présence du même catalyseur, on fait réagir l'iode en proportions équimoléculaires sur le tétraméthyl ou tétraéthylgermane, il y a clivage d'un seul radical et formation d'iodure d'alcoyle exclusivement

(I) $$R_4Ge + I_2 \rightarrow R_3GeI + RI.$$

Cette réaction est quantitative.

Dans le cas des germanes symétriques renfermant plus de 12 atomes de carbone, il ne se forme pratiquement pas d'iodure d'alcoyle, mais il y a production d'hydrocarbures

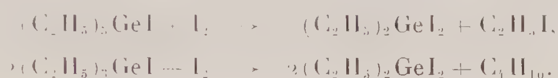
(II) $$2R_4Ge + I_2 \rightarrow 2R_3GeI + R{-}R.$$

On peut isoler en outre, dans cette réaction, des alcanes inférieurs provenant

de réactions de craquage ou d'isomérisation dues au catalyseur. Il est à noter que la réaction (II) n'a pas son équivalent dans la chimie des composés organiques de l'étain.

Pour le tétrapropylgermane, les réactions (I) et (II) s'effectuent simultanément.

Dans les mêmes conditions, l'iode peut cliver successivement deux et même trois liaisons Ge—C; c'est ainsi que nous avons préparé à partir du tétraéthylgermane les mono- di- et triiodoéthylgermanes. L'action de l'iode évolue progressivement lorsqu'on passe du mono aux polyiodures. L'action de l'iode sur le monoiodotriéthylgermane est complexe; il y a formation simultanée d'hydrocarbures et d'iodure d'éthyle suivant les réactions



$$(C_2H_5)_3GeI + I_2 \rightarrow (C_2H_5)_2GeI_2 + C_2H_5I,$$
$$2(C_2H_5)_3GeI + I_2 \rightarrow 2(C_2H_5)_2GeI_2 + C_4H_{10}.$$

Enfin, dans l'action de l'iode sur le diiododiéthylgermane, il ne se fait pas d'iodure d'éthyle, on a la réaction unique

$$2(C_2H_5)_2GeI_2 + I_2 \rightarrow 2(C_2H_5)GeI_3 + C_4H_{10}.$$

En faisant réagir ces dérivés sur les organomagnésiens en milieu éthéré, nous avons préparé les tétraalcoylgermanes mixtes dont les constantes physiques sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

						Analyse					
				RM_D		C %		H %		Ge %	
	É (°C).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.
$(C_2H_5)_3Ge(CH_3)$	$135/_{760}$	$1,433_2$	$0,990_6$	$46,0_2$	$45,8_8$	$48,1_0$	$48,2_5$	$10,3_7$	$10,1_4$	$41,5_3$	$41,3_2$
$(C_2H_5)_3Ge(n\text{-}C_3H_7)$....	$73\text{-}74/_{20}$	$1,446_0$	$0,981_0$	$55,2_6$	$55,1_5$	$53,2_8$	$53,4_1$	$10,9_3$	$10,9_0$	$35,7_9$	35,7
$(C_2H_5)_3Ge(n\text{-}C_4H_9)$....	$91\text{-}92/_{20}$	$1,448_3$	$0,971_1$	$59,8_8$	$59,8_3$	$55,3_7$	$55,7_3$	$11,1_5$	$11,0_5$	$33,4_8$	$33,3_7$
$(C_2H_5)_3Ge(n\text{-}C_5H_{11})$...	$104\text{-}105/_{20}$	$1,449_5$	$0,962_5$	$64,5_0$	$64,3_8$	$57,2_1$	$57,6_0$	$11,3_4$	$11,7_0$	$31,4_5$	$31,2_8$
$(C_2H_5)_2Ge(CH_3)_2$.....	$108\text{-}109/_{760}$	$1,422_1$	$0,988_5$	$41,4_1$	$41,3_4$	$44,8_2$	$44,5_2$	$10,0_3$	$9,8_3$	$45,1_5$	45,0
$(C_2H_5)_2Ge(n\text{-}C_4H_9)_2$...	$109\text{-}110/_{14}$	$1,451_6$	$0,954_7$	$69,1_2$	$69,1_6$	$58,8_4$	$58,6_2$	$11,5_2$	$11,4_0$	$29,6_4$	$29,6_0$
$(C_2H_5)Ge(CH_3)_3$.....	$79\text{-}80/_{760}$	$1,409_0$	$0,984_3$	$36,8_0$	$36,8_6$	$40,9_2$	$40,8_4$	$9,6_1$	$9,3_8$	$49,4_7$	
$(C_2H_5)Ge(n\text{-}C_5H_{11})_3$..	$148\text{-}149/_{7}$	$1,456_5$	$0,927_4$	$92,2_1$	$92,4_4$	$64,8_0$	$65,4_0$	$12,1_6$	$12,0_5$	$23,0_4$	$23,2_8$

La dissymétrie de ces tétraalcoylgermanes mixtes ne semble pas affecter leur stabilité chimique : l'acide sulfurique concentré est sans action à froid, ce qui en permet la purification. L'iode n'agit pas directement mais en présence du catalyseur, il y a clivage préférentiel des radicaux légers.

D'une façon générale, les tétraalcoylgermanes, contrairement aux dérivés isologues de l'étain, donnent difficillement des réactions de clivage, la liaison Ge — C s'avère plus solide que la liaison Sn — C.

(*) Séance du 10 mars 1958.

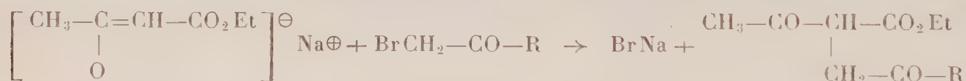
(1) V. V. Korshak, A. M. Polyakova, A. D. Petrov et V. F. Mironov, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 112, 1957, p. 436-438.
(2) Yu. P. Egorov, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Otdel. Khim, Nauk., 1957, p. 124.
(3) O. H. Johnson et L. V. Jones, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1172.
(4) Ch. A. Kraus et A. Flood, *J. Amer, Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 1637.
(5) D. L. Tabern, W. K. Orndorff et L. M. Dennis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 2039.
(6) L. M. Dennis et F. E. Hance, *J. Phys. Chem.*, 30, 1926, p. 1055.
(7) H. Gilman et R. W. Leeper, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 474.

(*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

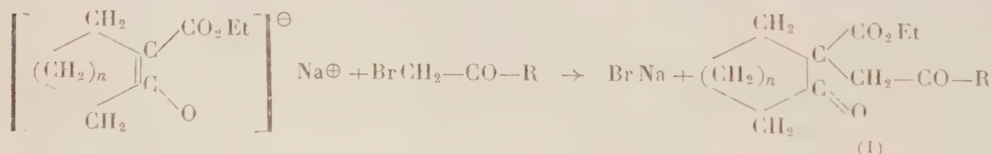
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'esters β.γ-dicétoniques cyclaniques.* Note (*) de MM. **Olivier Riobé, Maurice Lamant, Lucien Gouin** et **Roger Gigault**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des cétones α-bromées sur les dérivés sodés d'esters β-cétoniques cyclaniques, conduit à des esters β.γ-dicétoniques. Des réactions secondaires abaissent les rendements lors de la condensation en milieu éthanolique; l'influence du solvant sur la réaction a été étudiée par la suite.

On sait, depuis les travaux de Paal, Weltner et Kapf (1), (2), (3), que les cétones α-bromées réagissent facilement en milieu éthanolique avec les dérivés métalliques de l'ester acétylacétique pour donner des esters β.γ-dicétoniques.



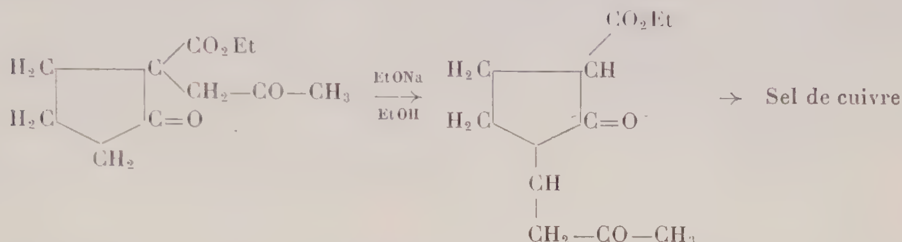
Nous avons repris cette réaction avec deux esters β-cétoniques cyclaniques : la carbéthoxy-2 cyclopentanone et la carbéthoxy-2 cyclohexanone ($n = 1$ et $n = 2$).



Étudiant d'abord la condensation de la bromacétone ($R=CH_3$) avec la carbéthoxy-2 cyclopentanone ($n = 1$) en milieu éthanolique suivant la méthode classique d'alcoylation des esters β-cétoniques (4), nous avons isolé, avec un rendement très médiocre, l'*acétonyl-2 carbéthoxy-2 cyclopentanone*, $C_{11}H_{16}O_4$: $É_9$ 147-148°; n_D^{15} 1,4658; d_4^{15} 1,114; C %, calculé 62,26, trouvé 62,20; H %, calculé 7,54; trouvé 7,70.

Dans les produits de la réaction, nous constatons la présence d'un ester β-cétonique très instable donnant un sel de cuivre difficilement purifiable : $C_{22}H_{30}O_8Cu$; Cu %, calculé 13,08; trouvé 13,80.

Il s'agit certainement d'un produit de transposition de l'acétonyl-2 carbéthoxy-2 cyclopentanone, en présence d'éthylate de sodium et en milieu éthanolique, transposition analogue à celle effectuée par Marvell, Wendell et Moyer Jr. [5] avec l'allyl-2 carbéthoxy-2 cyclopentanone. Nous avons effectué cette réaction à partir du produit (I) isolé à l'état pur.



Les sels de cuivre sont identiques; la réaction de Zappi est positive et l'on obtient une coloration rouge avec le chlorure ferrique.

Afin d'éviter cette réaction de transposition et améliorer les rendements, nous avons systématiquement étudié l'influence du solvant sur le rendement dans la condensation de la bromacétone avec le sel de sodium de la carbéthoxy-2 cyclopentanone.

Les résultats obtenus, résumés dans le tableau ci-dessous, démontrent l'intérêt que présente, pour ces condensations, l'emploi d'un solvant non polaire, malgré un ralentissement de la réaction.

Solvant.	Temps de chauffage à reflux (h).	Rendement en acétonyl-2 carbéthoxy-2 cyclopentanone (%).
Eau	0	28
Éthanol	1	30
Oxyde de butyle	2	44
Pétrole (120-160°)	2 1/2	55
Toluène	2 1/2	60

La réaction est terminée lorsqu'une prise d'essai traitée par l'eau ne rougit plus la phénolphtaléine.

Nous avons entrepris de généraliser la réaction dans le toluène avec quelques cétones α-bromées et les esters β-cétoniques de la cyclopentanone et de la cyclohexanone.

Nous avons déjà isolé les composés suivants :

Phénacyl-2 carbéthoxy-2 cyclopentanone, ($R = C_6H_5$, $n = 1$), $C_{16}H_{18}O_4$: $É_{12}$ 220°; $É_4$ 191°; C %, calculé 70,1; trouvé 70,6; H %, calculé 6,57; trouvé 7,45; Rdt 76 %.

Acétonyl-2 carbéthoxy-2 cyclohexanone, ($R = CH_3$; $n = 2$), $C_{12}H_{18}O_4$: $É_{18}$ 175°; C %, calculé 63,71; trouvé 63,70; H %, calculé 7,96; trouvé 7,95; Rdt 60 %.

Phénacyl-2 carbéthoxy-2 cyclohexanone, ($R = C_6H_5$, $n = 2$), $C_{17}H_{20}O_4$: F 94°; C %, calculé 70,83; trouvé 70,2; H %, calculé 6,95; trouvé 6,95; Rdt 80 %.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) PAAL, *Ber. d. chem. Ges.*, 16, 1883, p. 2886.

(2) WELTNER, *Ber. d. chem. Ges.*, 17, 1884, p. 68.

(3) KAPF et PAAL, *Ber. d. chem. Ges.*, 21, 1888, p. 1485.

(4) A. I. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, 2 éd., 1950, p. 465.

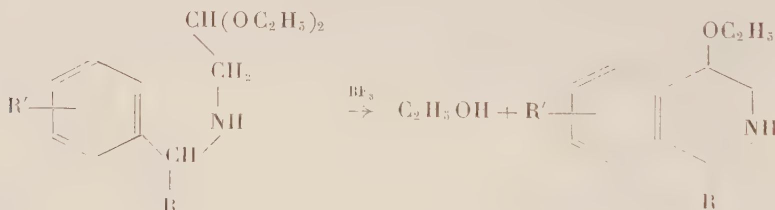
(5) MARVELL, WENDELL et MOYER Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4992.

(*Université Catholique de l'Ouest, Angers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines et leurs dérivées* N-*méthylés; ouverture du cycle azoté suivant la réaction d'Hofmann.* Note de M^lle **NICOLE VINOT** et M. **RAYMOND QUELET**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les hydroxydes d'ammonium quaternaires résultant de l'action de AgOH sur les iodométhylates dérivant de N-méthylalcoyl (ou aryl)-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines se déshydratent par chauffage en donnant, par ouverture du cycle azoté, les ortho (α-éthoxyvinyl) N.N-diméthylbenzylamines correspondantes.

Dans une Note précédente (1) nous avons décrit un nouveau mode de cyclisation des benzylaminoacétals α-substitués qui nous a permis d'édifier une série de dérivés de l'éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine :

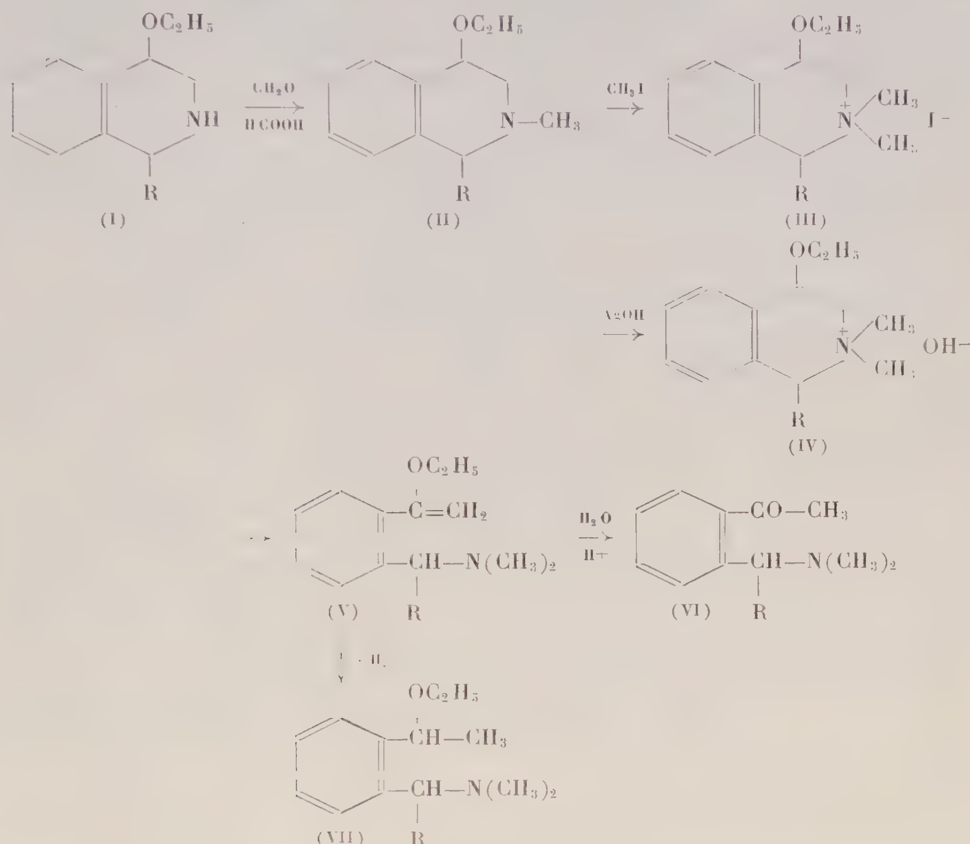


La structure de ces composés est vérifiée par le fait qu'ils fournissent les isoquinoléines correspondantes par perte de C_2H_5OH et de H_2 lorsqu'on les chauffe sur charbon palladié dans la tétraline bouillante.

Pour compléter leur étude nous avons préparé, à partir de trois d'entre eux, les dérivés N-méthylés (II) puis les iodométhylates (III) sur lesquels, en appliquant la réaction de A. W. Hofmann (2) nous avons pu réaliser la scission du noyau pipéridinique.

Cette scission fournit les *ortho-(α-éthoxyvinyl)* N.N-*diméthylbenzylamines α-substituées* (V) qui s'hydrolysent en milieu acide pour donner les *ortho-acétylbenzylamines* correspondantes (VI); leur structure vinylique est également

mise en évidence par la facilité avec laquelle ils s'hydrogènent par voie chimique (action de Na en présence d'alcool) pour donner les *ortho-(α-éthoxyéthyl) N.N-diméthylbenzylamines α-substituées* (VII).



La monométhylation conduisant aux composés (II) a été effectuée par la méthode de K. Hess ([5]), par chauffage de l'éthoxytétrahydroisoquinoléine avec un mélange de formol et d'acide formique. Les bases obtenues avec R égal à CH_3, C_2H_5 ou C_6H_5 sont des liquides légèrement colorés en jaune, brunissant assez rapidement à l'air. En les traitant par l'iodure de méthyle en solution alcoolique, on obtient quantitativement les iodures d'ammonium quaternaires se présentant après recristallisation sous forme d'aiguilles incolores.

La scission du cycle azoté se réalise par distillation sous pression réduite (20 mm) des hydroxydes d'ammonium quaternaires (IV) résultant de l'action de l'oxyde d'argent sur les iodures (III) en solution hydroalcoolique. Les ortho-(α-éthoxyvinyl) diméthylbenzylamines obtenues ainsi avec d'excellents rendements donnent, par hydrolyse à froid, sous l'action de SO_4H_2 à 15 % les acétyldiméthylbenzylamines qui fournissent les dérivés caractéristiques habituels : picrates, oximes et combinaisons bisulfitiques.

Produits préparés. — N-*méthyléthoxy-4 tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléines substituées en* 1 (II) :

R.	Formule brute.	Constantes physiques.	Rdt %.
CH_3	$C_{13}H_{19}ON$	E_{16} 146-148°	74
C_2H_5	$C_{14}H_{21}ON$	E_{16} 151-153°	65
C_6H_5	$C_{18}H_{21}ON$	E_{22} 208-212°	85

Iodures d'ammonium quaternaires (III) :

R.	Formule brute.	Constantes physiques.
CH_3	$C_{14}H_{22}ONI$	F 172-173° (déc.)
C_2H_5	$C_{15}H_{24}ONI$	F 159-160° (déc.)
C_6H_5	$C_{19}H_{24}ONI$	F 222-225° (déc.)

Ortho-(*α-éthoxyvinyl*) N.N-*diméthylbenzylamines-α substituées* (V) :

R.	Formule brute.	Constantes physiques.	Rd %.	Dérivés cristallisés.
CH_3	$C_{14}H_{21}ON$	E_{17} 135–137°	85	Picrate F 120–121° (déc.)
C_2H_5	$C_{15}H_{23}ON$	E_{19} 144–145°	90	Picrate F 135–136° (déc.)
C_6H_5	$C_{19}H_{23}ON$	F 67–68°	75	Picrate F 157–158° (déc.)

Ortho-(*α-éthoxyéthyl*) N.N-*diméthylbenzylamines-α substituées* (VII) :

R.	Formule brute.	Constantes physiques.	Rd %.	Dérivés cristallisés.
CH_3	$C_{14}H_{23}ON$	E_{17} 135–138°	58	Picrate F 128–129° (déc.)
C_2H_5	$C_{15}H_{25}ON$	E_{22} 143–146°	60	Picrate F 168–169° (déc.)
C_6H_5	$C_{19}H_{25}ON$	–	56	Picrate F 120–121° (déc.)

Orthoacétyl N.N-*diméthylbenzylamines-α substituées* (VI) :

R.	Formule brute.	Constantes physiques.	Rd %.	Dérivés cristallisés.
CH_3	$C_{12}H_{17}ON$	E_{29} 136–138°	63	Picrate F 122–123° (déc.) Oxime F 91–93°
C_2H_5	$C_{13}H_{19}ON$	E_{20} 140–142°	60	Picrate F 123–124° (déc.) Oxime F 116–117°
C_6H_5	$C_{17}H_{19}ON$	F 63–65°	59	Picrate F 185–186° (déc.) Oxime F 132–134°

(1) R. Quelet et N. Vinot, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 909.
(2) A. W. Hofmann, *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **14**, 1881, p. 661.
(3) K. Hess, *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **46**, 1913, p. 4104.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les aminoacides. Oxydation chromique des amino-alcools* (1). Note (*) de MM. **Martin Olomucki** et **Israël Marszak**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'oxydation chromique des aminoalcools permet de passer de façon simple et avec des rendements satisfaisants aux aminoacides correspondants. A titre d'exemple, les acides diméthylaminoacétique et diméthylamino-4 butanoïque, ainsi qu'un composé acétylénique, le diméthylamino-4 butyne-2 oïque, ont été préparés par cette voie.

Dans une Note précédente (2) nous avons décrit la carbonatation de

certaines amines acétyléniques vraies, qui nous a conduits aux aminoacides acétyléniques, représentants d'une classe de produits à peine connue.

Dans le présent travail nous avons voulu examiner la possibilité d'obtenir de tels acides par oxydation des alcools correspondants, produits qui sont maintenant assez facilement abordables. A notre connaissance, le passage des aminoalcools aux aminoacides n'a jamais été étudié dans la série acétylénique; d'ailleurs, même dans la série saturée, les travaux consacrés à ce sujet sont très peu nombreux. Un brevet de Billman de 1946 [3] signale que certains alcools contenant un groupement amine primaire bloqué par acylation peuvent être oxydés par divers réactifs en aminoacides correspondants. Dans un travail plus récent [4], Billman, Parker et Smith décrivent de façon plus détaillée l'oxydation, au moyen de permanganate, de divers alcools contenant un groupement amine primaire salifié.

Dans le cas des aminoalcools acétyléniques, l'emploi du permanganate semblait peu indiqué, étant donné la sensibilité bien connue de la triple liaison à ce réactif [5]. Par contre, on savait déjà que la triple liaison est restée intacte au cours de l'oxydation chromique de divers alcools acétyléniques non aminés. L'anhydride chromique nous semblait donc un réactif approprié pour aboutir aux aminoacides acétyléniques. Or, à notre connaissance, l'oxydation chromique des aminoalcools n'a jamais été décrite. Seul Billman, dans le brevet déjà cité, concernant les aminoalcools saturés, mentionne la possibilité d'employer, parmi d'autres oxydants, l'anhydride chromique, mais il ne donne aucune indication précise à ce sujet.

Dans ces conditions il nous a semblé intéressant d'étudier de façon systématique l'oxydation chromique des aminoalcools non seulement acétyléniques, mais aussi saturés. Nos recherches ont porté d'abord sur l'oxydation d'un aminoalcool saturé, le diméthylamino-4 butanol-1. Après de nombreux essais, nous sommes arrivés à mettre au point les conditions qui permettent d'obtenir l'acide diméthylamino-4 butanoïque à l'état pur avec un rendement de 47 % :

$$(CH_3)_2N(CH_2)_3CH_2OH \rightarrow (CH_3)_2N(CH_2)_3COOH.$$

Le mode opératoire est le suivant :

On dissout 8,8 g (0,075 mol) de diméthylamino-4 butanol-1 dans 35 cm^3 d'acétone, puis on ajoute à cette solution 0,075 mol d'acide sulfurique dans quelques centimètres cubes d'eau, en agitant et en refroidissant extérieurement par la glace. On introduit alors goutte à goutte 50 cm^3 d'une solution aqueuse contenant 10 g d'acide chromique et 16 g d'acide sulfurique, en maintenant la température du mélange inférieure à 20°. On continue l'agitation à la température ordinaire pendant 2 à 3 h, puis on chasse l'acétone sous vide et dilue le résidu avec 250 cm^3 d'eau. On ajoute alors 130 g de carbonate de baryum et maintient le mélange sous

agitation pendant 3 h. Après avoir séparé les sels minéraux par filtration ou centrifugation, on évapore à sec, reprend le résidu solide par de l'alcool et reprécipite par addition progressive d'éther. On a ainsi 4,6 g du diméthylamino-4 butanoïque, F 100°, qui s'est montré identique au produit préparé par nous précédemment par hydrogénation catalytique du diméthylamino-4 butyne-2 oïque, qui lui-même avait été obtenu par carbonatation du diméthylamino-1 propyne-2 [2].

De la même façon nous avons préparé, en partant du diméthylaminoéthanol, l'acide diméthylaminoacétique, avec un rendement de 56 % :

$$(CH_3)_2N{-}CH_2CH_2OH \rightarrow (CH_3)_2N{-}CH_2COOH.$$

L'aminoacide obtenu a été purifié par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'acétone. Il fond à 176-178° [d'après la littérature F 176-178° [6] et [7]]. Après sublimation (à 110-120° sous 0,5 mm) son point de fusion est 180-181° [Bowman et Stroud [7] indiquent pour le produit sublimé F 182-183°]. Pour le chlorhydrate de cet aminoacide nous avons trouvé un point de fusion de 189-190° [d'après la littérature F 189-190° [8]; F 189-191° [6]].

En possession de ces résultats positifs dans la série saturée, nous sommes passés à l'oxydation d'un aminoalcool acétylénique. Nous avons choisi comme exemple le diméthylamino-4 butyne-2 ol-1.

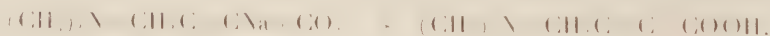
Rappelons que déjà en 1953 [9] nous avions signalé la préparation de ce composé par action de la diméthylamine sur le chloro-4 butyne-2 ol-1 :

$$(CH_3)_2NH + ClCH_2C{\equiv}C{-}CH_2OH \rightarrow (CH_3)_2N{-}CH_2C{\equiv}C{-}CH_2OH.$$

En oxydant cet aminoalcool acétylénique par l'acide chromique dans les conditions indiquées ci-dessus, nous avons pu obtenir l'acide diméthylamino-4 butyne-2 oïque avec un rendement de 40 % :

$$(CH_3)_2N{-}CH_2C{\equiv}C{-}CH_2OH \rightarrow (CH_3)_2N{-}CH_2C{\equiv}C{-}COOH,$$

$F_{(ac. acétique)}$ 220-222° (décomp.). Cet aminoacide s'est montré identique au composé que nous avions préparé précédemment [2] par une autre méthode :



$$(CH_3)_2N{-}CH_2C{\equiv}CNa + CO_2 \rightarrow (CH_3)_2N{-}CH_2C{\equiv}C{-}COOH.$$

En conclusion, d'après les résultats déjà obtenus, l'oxydation chromique semble constituer une bonne voie pour passer des aminoalcools aux acides correspondants. Ce procédé pourrait présenter un intérêt tout particulier pour la synthèse des aminoacides acétyléniques, classe de produits peu connue jusqu'à présent.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 13.617 déposé le 26 novembre 1956, ouvert à la demande des auteurs le 3 mars 1958.

(2) OLOMUCKI et MARSZAK, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1338.

(3) BILLMAN, Brevet américain, n° 2.394.230, 1946.

(4) BILLMAN, PARKER et SMITH, *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 29.

(5) DUPONT, *Thèse*, Paris, 1912.

(6) ANSLOW et KING, *Biochem. J.*, 22, 1928, p. 1253.

(7) BOWMAN et STROUD, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1342.

(8) CLARKE, GILLESPIE et WEISSHAUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4571.

(9) OLOMUCKI, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 192.

GÉOLOGIE. — *Le Callovien du versant méditerranéen de la Côte-d'Or.* Note de M. HENRI TINTANT, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les calcaires désignés sur le versant méditerranéen de la Côte-d'Or sous le nom de « Dalle nacrée » représentent, non seulement la zone à *Macrocephalites macrocephalus*, mais tout le Callovien inférieur et moyen. L'étude des Ammonites qui y ont été récoltées permet d'y reconnaître l'existence des trois zones à *M. macrocephalus*, à *P. koenigi* et à *R. anceps*.

L'épaisse série des calcaires du Jurassique moyen qui constitue, aux environs de Dijon, la facade de la « Côte », se termine par une vingtaine de mètres de calcaires riches en débris d'organismes, entrecoupés de niveaux marneux. Cette série, connue des géologues locaux sous le nom de « Dalle nacrée », repose sur le Bathonien dont nous avons donné récemment (1) une étude détaillée. Rangée d'abord dans le Bathonien supérieur par J. Martin (2), puis attribuée au Callovien par L. Collot (3), elle est actuellement considérée comme représentant le Callovien inférieur (zone à *M. macrocephalus*). Le Callovien moyen (zone à *R. anceps*) ferait défaut ou, de même que le Callovien supérieur à *P. athleta* et à *Q. lamberti*, ne serait représenté que par de minces lambeaux discontinus de très faible extension stratigraphique (4).

L'étude des Ammonites assez nombreuses (plus de 60) recueillies pour la plupart en place dans les divers niveaux de cette formation nous permet d'en préciser ici l'âge exact.

1° La limite Bathonien-Callovien peut être placée de façon très précise au sommet de calcaires oolithiques désignés dans la région sous le nom de « Calcaire grenu ». Cet horizon repose en effet sur un mince niveau marneux riche en Brachiopodes (*Eudesia cardioides* Rol., *Kallirhynchia morieri* Dav., *Digonella sowerbyi* Rol.), dont l'âge Bathonien supérieur a été confirmé par la découverte récente de deux ammonites caractéristiques : *Choffatia subbackeriæ* d'Orb. et *Clydoniceras* sp. La présence,

signalée par J. Martin, d'*E. cardioides* dans le calcaire grenu, montre que tout cet horizon doit être attribué au Bathonien supérieur.

2° Au-dessus de la surface terminale perforée du calcaire grenu, le Callovien débute par un niveau marneux d'épaisseur très variable (de 3 m à quelques centimètres), mais très fossilifère : ce sont les marnes à « *Zeilleria digona* var. *minor* » de Martin. Un travail récent [5] a montré que le brachiopode ainsi désigné n'était pas l'espèce de Sowerby, caractéristique du Bathonien supérieur d'Angleterre, mais l'espèce callovienne *Digonella divionensis* Desl. Elle est accompagnée d'une faune abondante, où les ammonites, assez rares, sont représentées surtout par des Macrocéphalitidés : *Macrocephalites macrocephalus* (Schloth. ?) Zittel, *M. compressus* Qu., *M. rotondus* Qu., *Dolikephalites typicus* Blake, *Kamptocephalites* sp., et par *Indosphinctes patina* Neum. Cette faune, identique à celle du Cornbrash d'Angleterre, est bien caractéristique de la zone à *M. macrocephalus*.

A leur sommet ces marnes passent progressivement à des calcaires compacts, en bancs épais, tantôt oolithiques, et très comparables au « calcaire grenu », tantôt à pâte plus fine, presque lithographiques. Épais de 5 m environ, ces calcaires présentent la même faune que les marnes sous-jacentes. Leur sommet montre une surface perforée très constante.

3° Ils sont surmontés par une nouvelle série formée de calcaires en bancs beaucoup plus minces, à stratification oblique très accusée, et pétris de débris d'organismes : bryozoaires, huîtres, brachiopodes, formant parfois de véritables lumachelles. Ils sont entrecoupés de lentilles marneuses renfermant parfois en abondance *Digonella marcoui* Rol. (= *Z. digona*, var. *emarginata* Martin). Ce niveau nous a fourni d'assez nombreuses ammonites. Les Macrocéphalitidés y sont rares et représentés par le seul genre *Pleurocephalites*. Par contre, les Proplanulitidés y sont fréquents. Nous avons déterminé : *Pleurocephalites* aff. *liberalis* Buck., *Hecticoceras hecticum* Rein., *Reineckeites douvillei* Steinm., *Proplanulites koenigi* Sow., *P. majesticus* Buck., *P. teisseyri* Tornq., *Grossouvria comptoni* Pratt, *Subgrossouvria euryptycha* Neum., *Choffatia recuperoi* Gemm., *C.* aff. *furcula* Neum., *Indosphinctes drevermanni* Till, *I.* aff. *errans* Spath. Signalons enfin un exemplaire de *Kepplerites gowveri* qui, d'après sa gangue, paraît bien provenir de ce niveau.

Cette faune n'appartient certainement plus à la zone à *M. macrocephalus*, mais est tout à fait caractéristique de la zone à *Sigaloceras calloviense* d'Oppel, qu'il semble préférable d'appeler ici zone à *Proplanulites koenigi*, l'espèce indicielle d'Oppel étant une forme boréale inconnue dans nos régions. Trop souvent négligée par les auteurs français, ou confondue par eux avec la zone à *macrocephalus*, dont elle se distingue cependant aisé-

ment par sa faune d'ammonites, cette zone correspond aux Kellaways Clay et Kellaways Rock d'Angleterre.

4° La série callovienne se termine par de nouveaux calcaires oolithiques ou spathiques; en petits bancs, riches en grosses huîtres, c'est la « Dalle nacrée à *Pernostrea pellati* » de Martin, elle-même surmontée dans les environs de Dijon par des calcaires plus franchement oolithiques, blancs ou rosés.

Très pauvre en céphalopodes, cet horizon a cependant fourni une ammonite (Coll. Chaput) que nous rapportons à *Reineckeia reissi* Steinmamm. En outre, à l'Étang-Vergy, localité située à 20 km environ au Sud de Dijon, les bancs oolithiques formant l'extrême sommet de ce niveau ont donné : *Spinikosmoceras castor* Rein. (Coll. Joly) et *Erymnoceras doliforme* Roman.

Plus au Sud encore, à partir de Savigny-les-Beaune et jusqu'aux confins du département de la Saône-et-Loire, la Dalle nacrée se termine par des calcaires oolithiques roux, à débris d'organismes, riches en chailles passant parfois à de véritables bancs de silex. Cet horizon, qui surmonte les calcaires et marnes à *Digonella marcoui*, semble un faciès latéral de la Dalle nacrée à *Pernostrea* à laquelle il passe latéralement au Nord de Beaune. Il a fourni d'assez nombreuses ammonites, à Savigny-les-Beaune, à Écharnant (Coll. Joly), à Chassagne, à Santenay, etc. On y remarque : *Reineckeia anceps* Rein., *R. liffolensis* Steinm., *Kellawaysites greppini* Op., *Phlycticeras cristagalli* Op., *Erymnoceras coronatum* Brug., *E. doliforme* Roman, etc.

Cette faune appartient sans aucun doute à la zone à *Reineckeia anceps*, qui correspond donc sur tout le versant méditerranéen de la Côte-d'Or à la partie supérieure de la Dalle nacrée, au lieu d'être localisée en des points très restreints comme on le pensait jusqu'ici.

On remarquera que toutes les espèces citées ci-dessus sont des formes généralement localisées à la partie supérieure de la zone à *R. anceps* (niveau à *Erymnoceras coronatum*). Aucune ammonite ne nous a jusqu'ici permis de mettre en évidence la partie inférieure de cette zone (niveau à *Cosmoceras jason*), soit que cet horizon ne soit pas fossilifère, soit qu'il manque réellement dans la région. L'existence de nombreuses surfaces perforées entre les divers niveaux décrits ci-dessus et souvent même à l'intérieur de ceux-ci, montre en effet une sédimentation très discontinue, entrecoupée d'arrêts plus ou moins longs.

En résumé, il ressort de cette étude que la série de calcaires et de marnes désignée sur le versant méditerranéen de la Côte-d'Or sous le nom de « Dalle nacrée » correspond, non seulement à la zone à *M. macrocephalus*, mais aussi aux zones à *P. koenigi* et à *R. anceps*, c'est-à-dire au Callovien inférieur et moyen.

(¹) H. TINTANT et J. JOLY, *Bull. Scientifique de Bourgogne*, 15, 1954, p. 26-38.

(²) *Mém. Acad. Dijon*, 2ᵉ série, 5, 1878, p. 1-100.

(³) *Esquisse géologique de la Côte-d'Or* (40ᵉ *Congrès A. F. A. S.*, Dijon, 1911, p. 61-99).

(⁴) H. POINSOT, *Existence du Callovien sur le versant méditerranéen de la Côte-d'Or* (*C. R. Congrès Soc. savantes*, Dijon, 1924); *voir* aussi : E. CHAPUT, *Bull. Carte Géol. Fr.*, 40, n° 199, 1939, p. 123.

(⁵) M. BAGUE, *Bull. Scientifique de Bourgogne*, 13, 1952, p. 13-38.

(Laboratoire de Géologie de la Faculte des Sciences de Dijon.)

PHYSIQUE DU SOL. — *Sur la non validité de l'équation de conductivité pour exprimer le mouvement de l'eau non saturante dans le sol.* Note (*) de MM. **MARC HALLAIRE** et **STÉPHANE HENIN**, présentée par M. Charles Maurain.

Lorsque la terre n'est pas saturée d'eau, l'équation de Darcy n'est évidemment plus valable. On a l'habitude d'admettre que la circulation du fluide répond à la formule

$$q = \lambda \frac{d\psi}{dz}, \tag{1}$$

où q désigne le débit suivant une direction $z'z$, λ représente un coefficient de conductivité et ψ le potentiel agissant sur l'eau.

Cette équation traduit, à l'image de la loi de Poiseuille, un équilibre entre les forces qui provoquent le mouvement et les forces de frottement. Notons que l'effet de la pesanteur, lorsqu'on est suffisamment loin des conditions de saturation, est négligeable vis-à-vis des autres forces, en particulier de celles résultant de processus physicochimiques : capillarité, pression osmotique, etc.

Par rapport aux phénomènes représentés par des formules analogues (circulation de la chaleur ou de l'électricité, diffusion des molécules), il existe deux différences importantes : le coefficient λ décroît rapidement quand ψ augmente ou, ce qui revient au même, quand le taux d'humidité H (eau pour-cent de terre sèche) diminue. De plus, le potentiel ψ n'est pas proportionnel à l'humidité H; il en est, au contraire, une fonction décroissante.

L'équation (1) peut, en toute rigueur, se mettre sous la forme

$$q = \lambda \frac{d\psi}{dH} \frac{dH}{dz}. \tag{2}$$

D'autre part, l'expérience montre que dans certaines conditions, le produit $\lambda d\psi/dH$ est approximativement constant. Sous cette réserve l'équa-

tion (2) peut s'écrire :

$$q = A \frac{dH}{dz} \qquad (A \neq \text{Cte}). \tag{3}$$

Les relations que nous venons de rappeler présentent un caractère de nécessité [(1) et (2)] ou sont la conséquence de faits expérimentaux. Cependant, d'autres observations sont en contradiction avec les conséquences les plus immédiates qu'on pourrait en déduire.

Tout d'abord il est bien connu que l'humidification d'une terre se produit par imbibitions des couches successives, une strate ne cédant de l'eau à la suivante qu'à condition d'être proche de la saturation.

Dans le même ordre d'idées, si l'on juxtapose une couche de terre humide, mais non saturée et une autre plus sèche, le mouvement du fluide de la première vers la deuxième couche est presque nul même si les deux humidités sont très différentes.

Pour expliquer cette anomalie on a proposé l'interprétation suivante : quand on mesure la valeur de ψ à l'aide d'un processus qui déshydrate le sol, on obtient, pour la même humidité, une valeur supérieure à celle qu'on obtiendrait à l'aide d'un processus réhydratant le sol. Les courbes ψ (H) de réhydratation et déshydratation diffèrent beaucoup; le phénomène présente une large hystérésis. Il en résulte que l'eau peut être au même potentiel dans la couche humide qui tend à se dessécher et dans la couche sèche qui tend à s'humecter.

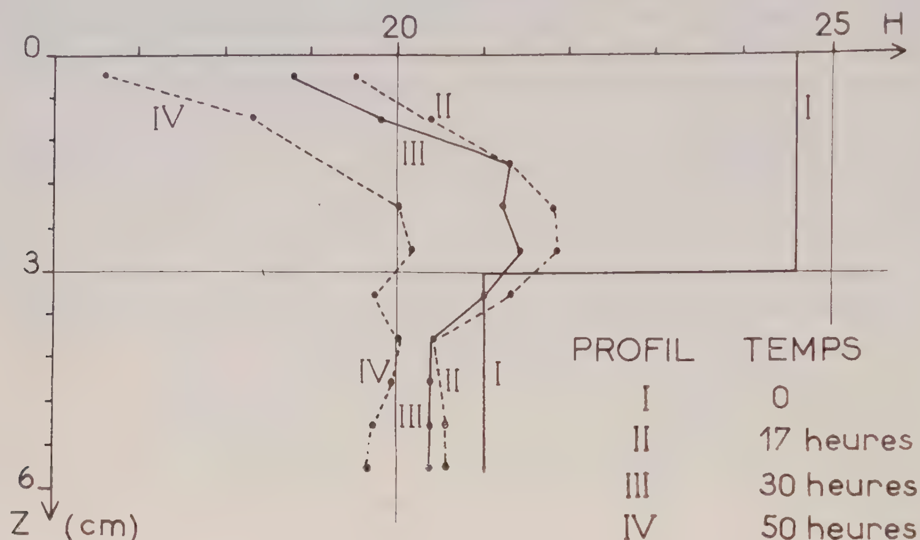
Cette explication n'est cependant pas pleinement satisfaisante, car si l'on faisait croître suffisamment l'écart existant entre les deux humidités, il arriverait un moment où, compte tenu de l'hystérésis, les potentiels ψ différeraient et devraient entraîner un mouvement de l'eau. Or, même en ce cas, le déplacement du liquide reste insensible. On est donc amené à supposer l'existence de faux équilibres.

De nouvelles expériences apportent des arguments encore plus convaincants contre l'utilisation des principes fondamentaux rappelés au début de cette Note :

Superposons dans un récipient cylindrique à fond clos une couche de terre d'humidité H_s sur une autre d'humidité H_i, avec $H_i < H_s$. Soumettons la face supérieure du cylindre à une évaporation E (millimètres par jour). On a vu que la couche supérieure n'humecte pas la couche inférieure; on pourrait, du moins, s'attendre à ce que la couche inférieure ne se dessèche pas tant que H_s n'a pas atteint, du fait de l'évaporation, une valeur inférieure à H_i. C'est, en effet, à ce moment seulement que l'existence d'un gradient dH/dz positif, au niveau de séparation des deux couches, pourrait permettre d'expliquer le passage de l'eau, de la profondeur vers la surface libre.

Or, l'expérience montre que la couche inférieure se dessèche dès le début

de l'expérience. Ce n'est qu'après une évaporation suffisamment importante que l'humidité de la couche H_s devient plus faible que celle de la couche sous-jacente H_i; mais à ce moment, l'humidité H_i est elle-même très inférieure à ce qu'elle était à l'origine (voir *fig.*).



Ainsi une couche relativement sèche peut perdre de l'eau à travers une autre couche d'humidité plus élevée, la diffusion se faisant à contre-gradient, à condition toutefois que, dans cette couche humide, un appel soit créé par le mouvement des films d'eau. Il ne saurait s'agir ici d'un faux équilibre.

Cette conclusion est évidemment contraire aux principes fondamentaux de la physique et il est évident que si les équations rappelées au début de cette Note ne sont pas applicables, c'est parce que le sens qu'on donne au potentiel n'est pas correct.

On est donc conduit à supposer l'existence d'un potentiel efficace différent, pour un taux d'humidité donné, de celui qu'on mesure en laboratoire en l'absence de tout mouvement liquide. Or, l'élément permettant de comprendre la transmission immédiate du mouvement, imprimé dans la couche supérieure par l'évaporation, à toute la hauteur de la colonne ne peut être que la cohésion de l'eau. Dans cette hypothèse, le facteur susceptible de définir le potentiel efficace serait donc la fréquence et la qualité des contacts entre les films liquides.

Nous essaierons, dans une prochaine publication, d'interpréter l'évolution des profils hydriques sur de nouvelles bases, qui tiendront compte de ces conclusions.

(*) Séance du 10 mars 1958.

OPTIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur la variabilité diurne et annuelle de l'éclairement solaire reçu au niveau du sol.* Note (*) de M. **Étienne Vassy** et Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Eugène Darmois.

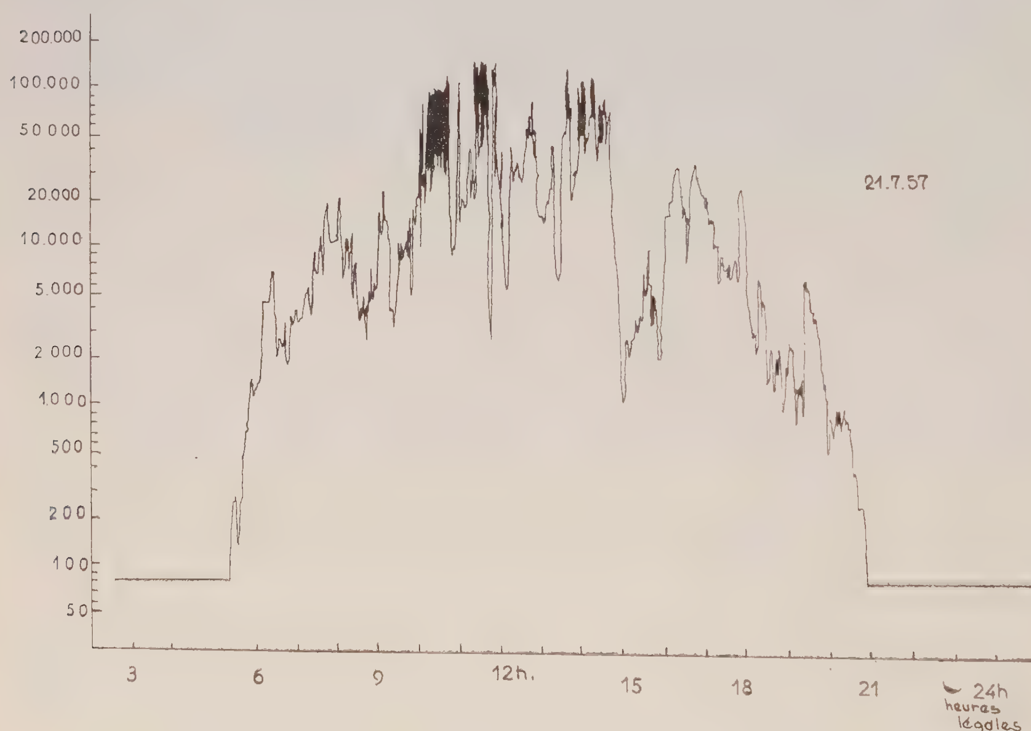
En dépouillant les enregistrements de l'éclairement reçu par une surface horizontale, on fait apparaître l'importance des variations dues à la nébulosité ainsi que les variations saisonnières.

Le problème de l'éclairement diurne auquel est soumis l'œil humain et de ses variations intéresse en particulier les ophtalmologistes et cependant il est encore peu ou mal connu. C'est pourquoi nous avons réalisé un luxmètre enregistreur qui mesure l'éclairement reçu au niveau du sol sur une surface horizontale; la lumière provenant directement du soleil et celle diffusée par l'atmosphère sont reçues par une cellule à couche d'arrêt compensée de façon à ce que sa sensibilité spectrale soit identique à la courbe de visibilité relative de l'œil humain moyen. Un coin photométrique neutre et linéaire, placé au-dessus de la cellule, peut se déplacer de façon à maintenir constante l'énergie reçue par la cellule, et l'on inscrit sur papier gradué ses déplacements; les variations d'éclairements sont ainsi enregistrées dans une échelle logarithmique. Le déplacement convenable du coin est commandé par le courant de cellule qui traverse un relais galvanométrique à deux contacts; le papier est enroulé sur un tambour dont la rotation peut s'effectuer en 24 h ou en une semaine suivant le but qu'on se propose. L'appareil a été gradué en unités absolues (lux) par comparaison avec un luxmètre étalon. Une description détaillée en sera donnée dans une autre revue : *Mesures* (sous presse). Les valeurs limites enregistrables sont 250 000 et 50 lx avec une précision relative constante de 2 %.

Précisons bien que notre but n'est pas d'enregistrer la radiation globale, mesure énergétique qui est effectuée régulièrement dans un certain nombre de centres. Cette mesure est d'ailleurs fournie le plus souvent sous forme de données totalisées pour une journée ou un mois entiers.

On pourrait évidemment songer à calculer l'éclairement à partir des enregistrements de la radiation globale; ce travail serait non seulement long, mais surtout inextricable. En effet, il faudrait connaître de très nombreux facteurs; les uns sont bien connus : répartition spectrale énergétique de la lumière solaire et de celle du ciel bleu, absorption atmosphérique par les constituants normaux, etc.; d'autres sont encore incertains : proportion de lumière solaire et de lumière diffusée pour les divers domaines spectraux, répartition spectrale énergétique de la lumière diffusée et transmise par les différents types de nuages [1], etc. Enfin d'autres éléments,

qui seraient nécessaires au calcul, présentent une variabilité importante et qui n'est pas régulièrement enregistrée, par exemple la nébulosité, la teneur en vapeur d'eau, les brumes, etc. Or ces facteurs affectent différemment la radiation globale et l'éclairement. Ainsi l'épaisseur d'eau condensable de l'atmosphère, qui varie dans un rapport de 1 à 4 en quelques heures ou même quelques minutes [2] influence fortement par la présence des bandes infrarouges la radiation globale, et modifie peu l'éclairement. Donc l'appareil que nous avons réalisé apporte des données qui faisaient défaut jusqu'ici et les fournit sous une forme directement utilisable; sa simplicité permet de le placer en n'importe quel lieu; il ne réclame que peu de surveillance.



L'appareil fonctionne à la station scientifique du Val-Joyeux depuis le 21 juin 1957; bien que nous n'ayons pas encore une année complète, nous voulons donner ici quelques valeurs caractéristiques de la variation annuelle et de la variation diurne. Étant donnée la forte nébulosité du climat de la région parisienne, la courbe enregistrée au cours d'une journée présente de nombreux accidents, l'éclairement pouvant baisser de 150 000 à 7 000 lx en moins de 30 mn (*fig.*); d'autre part, pour la même raison, le maximum est rarement au moment de midi local, et peut s'en écarter de 3 h. Pour donner une idée des variations rapides d'éclairement qu'on

peut rencontrer, nous avons relevé sur les enregistrements des valeurs minima de l'éclairement, valeurs qui ne sont nullement les valeurs de début ou de fin de jour lorsque l'éclairement tend vers zéro, mais des minima observés à moins de 1 h de l'instant du maximum.

Éclairement en milliers de lx.

Date.		Max.	Min.	Date.		Max.	Min.
22 juin	1957.....	45	4	12 octobre	1957.....	20	8
25 »	»	140	9	21 »	»	80	10
27 »	»	150	–	2 novembre	»	60	12
1 juillet	»	80	9	3 »	»	50	4
10 »	»	200	4	22 »	»	5	1
29 »	»	30	7	8 décembre	»	25	2
1 août	»	120	–	15 »	»	3	–
2 »	»	120	–	24 »	»	25	0,8
19 septembre	»	90	18	5 janvier	1958.....	9	2
22 »	»	100	7	8 »	»	30	3
26 »	»	30	4	1 février	»	13	10
2 octobre	»	100	10	18 »	»	45	20

La variation la plus grande observée en un temps inférieur à l'heure paraît être le 10 juillet de 200 000 à 4 000 lx, avec remontée à 140 000. Les valeurs extrêmes pour le maximum diurne relevées jusqu'à ce jour sont 200 000 lx au voisinage du solstice d'été et 3 000 lx le 15 décembre.

Les moyennes mensuelles des valeurs maxima décroissent entre juin et décembre, et recommencent à croître en janvier. Les chiffres suivants, qui doivent être considérés comme provisoires, en donnent une idée

Juillet...............	140 000	Décembre...........	15 000
Septembre...........	81 000	Janvier..............	20 000
Octobre.............	52 000	Février.............	26 000
Novembre...........	27 000		

Ajoutons que l'appareil peut être immédiatement adapté à la mesure de l'éclairement sur une surface verticale et, à ce titre, il pourrait être utilisé par les architectes et les urbanistes qui se soucient des conditions d'ensoleillement des immeubles, et des éclairements à l'intérieur des pièces d'habitation.

De telles valeurs doivent aussi intéresser les éclairagistes, en songeant qu'un œil qui a reçu plus de 100 000 lx dans la journée peut réclamer lorsqu'il travaille à la lumière artificielle, plus des 400 lm/m² actuellement proposés comme éclairage correct d'une table de travail.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) J. LENOBLE, *Ann. Géophysique*, 10, 1954, p. 187.

(2) A. et E. VASSY, *J. sc. Météor.*, 2, 1950, p. 65.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action d'une forte concentration de magnésium dans un milieu permettant la croissance normale de* Marsilea drummondii (*Filicinées, Marsiléacées*). Note de M^me **Lucienne Sossountzov**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Cultivé sur un milieu contenant une concentration optimale de calcium et de potassium et une concentration trop forte de magnésium, le sporophyte de *M. d.* diffère de celui observé sur milieu témoin par un net sous-développement des systèmes foliaire et radiculaire, la formation de feuilles juvéniles et l'éveil des bourgeons axillaires du rhizome, bourgeons qui sont toujours dormants chez les témoins.

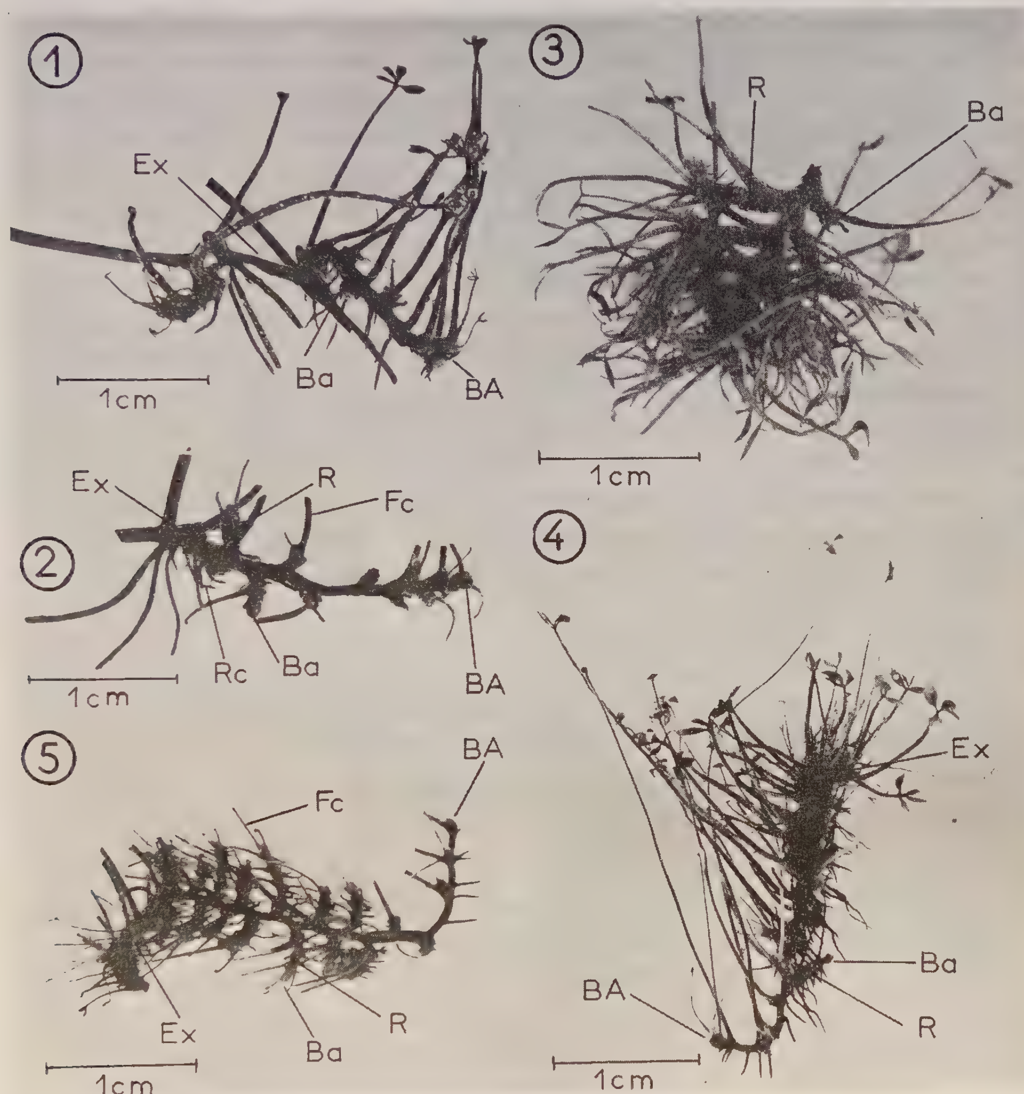
Dans deux Notes précédentes ([1]), ([2]), nous avons décrit les modifications morphologiques présentées par le sporophyte de *Marsilea drummondii* cultivé aseptiquement sur un milieu contenant une forte concentration d'indolacétonitrile d'une part, et sur un milieu dépourvu de calcium d'autre part. Les plus frappantes avaient trait à la formation des feuilles juvéniles et surtout à la ramification du rhizome formé par le développement des bourgeons axillaires de l'explantat; cette dernière était particulièrement prononcée dans le cas de la carence calcique.

La présente Note se propose de décrire d'autres perturbations, observées lorsque le sporophyte est cultivé sur un milieu contenant une quantité de magnésium très différente de celle présente dans le milieu témoin.

Technique. — Celle-ci a été décrite précédemment ([1]), ([2]). Les explantats obtenus par fragmentation du rhizome d'un sporophyte adulte sont repiqués sur liquide de Knop dilué de son volume d'eau et modifié de manière à contenir 0,5 milli-ion g/Ca^{++}, 1 mI/K^{+} et 30 mI/Mg^{++} par litre ([3]). Le milieu témoin contient respectivement 2 mI/Ca^{++} et K^{+} et 0,5 mI/Mg^{++} par litre. Du glucose (3 %) est ajouté à ce milieu. Les cultures sont observées 45 jours après leur repiquage, pendant deux passages consécutifs.

Observations. — A la fin du premier passage, les cultures (*fig.* 1), très petites, sont très nécrosées. Seules sont encore chlorophylliennes les régions méristématiques et les très jeunes feuilles portées par le rhizome. Celui-ci, peu étiré, montre cependant des entre-nœuds bien visibles. Les feuilles, à pétioles courts, présentent quatre folioles peu développées et souvent appliquées les unes contre les autres. Les racines sont petites, noirâtres et cassantes. Au niveau de chaque nœud, les bourgeons axillaires (dormants chez les témoins) se sont développés en un rhizome rudimentaire portant des racines nécrosées et des feuilles chlorotiques de petite taille. Ces dernières présentent une, deux ou quatre folioles peu importantes. La figure 2 montre le rhizome d'une telle culture et permet d'observer les ramifications : elles sont d'autant plus grandes qu'elles sont plus éloignées du bourgeon apical.

A la fin du deuxième passage, les modifications morphologiques des cultures sont du même type que celles décrites précédemment (*fig.* 3 et 4). Les ramifications du rhizome, beaucoup plus développées qu'à la fin



Marsilea drummondii.

Sporophytes de *M. d.* cultivés sur milieu contenant un excès d'ions Mg^{++}.

1. Aspect, 45 jours après le premier repiquage.
2. Vue du rhizome de la culture 1 après ablation des racines et des feuilles. Noter les ramifications du rhizome.
3 et 4. Aspects, 45 jours après le deuxième repiquage.
5. Vue de la culture 4 après ablation des racines et des feuilles.

Ex, explantat; BA, bourgeon apical; Ba, bourgeon axillaire; R, ramification du rhizome principal; Fc et Rc, feuilles et racines coupées. Sur les figures 4 et 5, Ex indique la région où se trouve l'explantat. Sur la figure 3, l'explantat a été supprimé pour que la figure soit plus nette.

du premier passage, sont de taille à peu près égales, quelle que soit la place qu'elles occupent le long de celui-ci, à l'exception cependant de celles très proches de l'apex qui sont plus courtes (*fig.* 2 et 5). Les feuilles portées par ces ramifications sont petites et nombreuses et donnent aux cultures un aspect touffu. Elles sont quadrifides (les quatre folioles sont alors très peu développées) ou bifides et même unifides (formes juvéniles). Les rhizomes de ces cultures sont de longueur variable, les entre-nœuds étant plus ou moins étirés (*fig.* 3 et 4). De telles cultures, fragiles et très nécrosées, ne supportent pas un troisième repiquage.

Conclusion. — L'aspect du sporophyte de *M. d.* est fortement modifié lorsqu'une forte concentration de magnésium est ajoutée à un milieu qui permet son développement normal. Des modifications décrites, celle concernant le développement de tous les bourgeons axillaires portés par le rhizome nous a paru particulièrement intéressante, car ce phénomène a déjà été observé sur milieu carencé en calcium ou en présence d'une forte concentration d'indolacétonitrile ([1]), ([2]). Il est permis de supposer que, dans les trois cas, c'est une perturbation du métabolisme et en particulier du métabolisme hormonal qui produit cette ramification des cultures. Les recherches chromatographiques poursuivies actuellement apporteront peut-être une confirmation à cette hypothèse.

([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 815.
([2]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1257.
([3]) Les concentrations 0,5 mI/Ca^{++} et 1 mI/K^{+} par litre sont optimales pour le développement du sporophyte de *M. d.* (Résultats non publiés.)

(*Laboratoire de Biologie végétale* 5, *Faculté des Sciences de Paris.*)

BOTANIQUE. — *Relation entre la quantité d'énergie lumineuse reçue par* Monilia fructicola *et la croissance de ses conidiophores fertiles.* Note de M. **Stephan Jerebzoff**, transmise par M. Henri Gaussen.

Sous des intensités lumineuses, photopériodes et photocycles différents, la croissance des conidiophores de *Monilia fructicola* dépend de l'énergie lumineuse reçue par l'organisme; 20 lx-mn/h provoquent déjà une nette augmentation. Le passage de la forme mycélienne à la forme conidiophore est fonction de la quantité d'énergie fournie par photocycle de 1 h.

Dans une Note antérieure ([1]), j'ai signalé que sous un éclairement de 350-400 lx (fourni par des lampes à incandescence de 40 W) l'augmentation de la croissance pondérale des conidiophores fertiles de *Monilia fructicola* suit l'augmentation de la durée des photopériodes journalières, le maximum étant obtenu en éclairement continu. En outre, sous les

mêmes conditions, alors que le poids total des cultures reste sensiblement constant, le pourcentage du poids des fructifications par rapport au poids total des cultures évolue dans le même sens que le poids sec des conidiophores fertiles.

Lors d'expériences complémentaires, j'ai constaté que des photocycles homophasiques, d'une durée de 1 à 2 h ($i = 50$ et 250 lx), permettent la formation d'un poids de conidiophores fertiles égal à celui que donnent les cultures développées sous des éclairements continus, d'intensités lumineuses correspondantes. Ces faits laissaient prévoir qu'une augmentation donnée de la croissance des fructifications pourrait être liée à un besoin défini en énergie lumineuse.

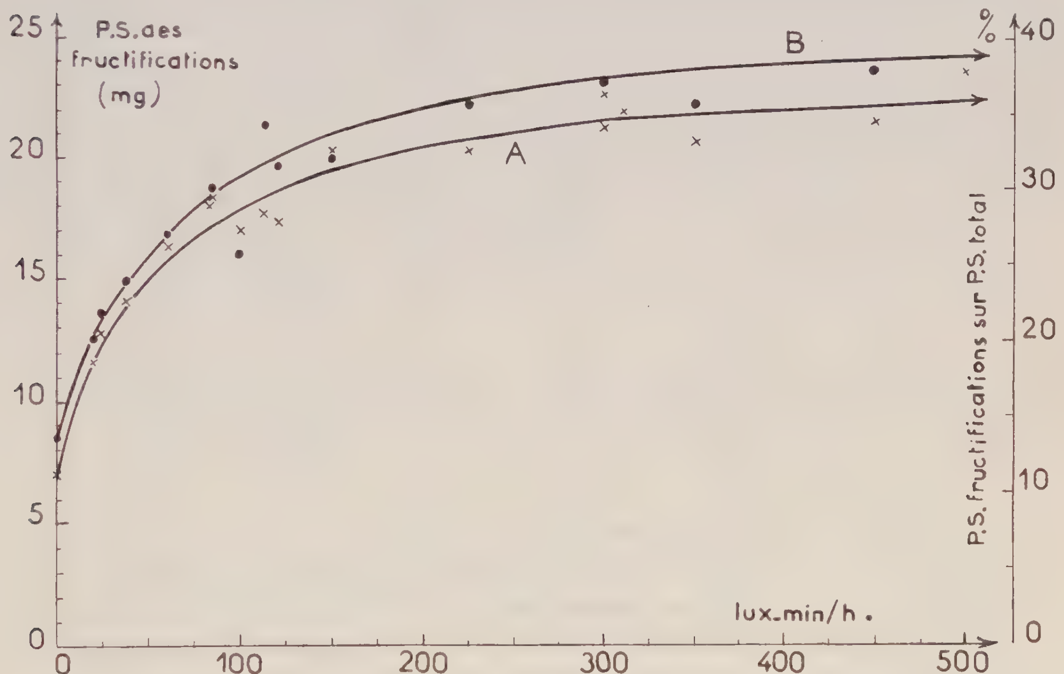


Fig. 1. — Croissance des conidiophores fertiles de *M. fructicola* (A) et rapport du poids des fructifications sur le poids des cultures (B), en fonction de la quantité d'énergie lumineuse fournie par heure.

Pour s'en assurer, les cultures ont été alors soumises à des photopériodes de 2, 5, 7, 10, 15, 17 et 30 mn par photocycle de 1 h. Des cultures maintenues en éclairement continu et à l'obscurité complète constituaient les témoins. Les conditions expérimentales antérieurement utilisées [1] ont été modifiées comme ci-après : gélose, 17 g/l; t^o 23 ± 1° C; tubes fluorescents TL 40 W « lumière du jour de luxe ». Pour réaliser les intensités de 2 à 250 lx, des écrans en tissu de coton blanc d'une même qualité étaient employés. A l'aide d'un luxmètre LAP à cellule compensée, les intensités lumineuses ont été mesurées avec une précision de ± 5 %.

Les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau et les courbes A et B de la figure 1.

Croissance moyenne de six cultures de M. fructicola (*âgées de 6 jours*) *et de leurs conidiophores fertiles en fonction de la quantité d'énergie lumineuse fournie sous différentes conditions. Le rapport du poids des conidiophores fertiles sur le poids total des cultures est aussi indiqué.*

			P. S.		
Intensité lumineuse (lx).	Temps d'éclairement (mn/h).	Énergie lumineuse (lx-mn/h).	des fructifications (mg).	total (mg).	des fructifications sur P.S. total (%).
0..........	0	0	7,0	52	13,4
2..........	10	20	11,6	57,8	20,1
	30	60	16,3	60,3	27
	60	120	17,3	54,9	31,5
5..........	5	25	12,8	58,7	21,8
	17	85	18,4	60,8	30,0
	30	150	20,4	63,3	32,2
	60	300	21,25	57,25	37,1
7,5........	5	37,5	14,1	59	23,9
	15	112,5	17,7	51,6	34,3
	30	225	20,3	56,7	35,8
	60	450	21,6	57,7	37,9
50..........	2	100	17	65,9	25,8
	7	350	20,7	58,1	35,6
	15	750	22,7	56,5	40,3
	60	3 000	23,1	58,9	39,2
250..........	5	1 250	22,6	61,5	36,7
	60	15 000	24,7	60,6	40,8

Ces données montrent qu'une énergie lumineuse correspondant à 20 lx-mn/h, fournie par une photopériode de 10 mn, détermine déjà une augmentation de la croissance pondérale des conidiophores fertiles de 65 % par rapport à la croissance des témoins obscurité. De plus, sous des éclairements de 2 à 250 lx, et dans les limites de 20 à 200 lx-mn/h, le poids sec des conidiophores fertiles croît rapidement avec l'énergie lumineuse et peut dépasser de plus de 200 % celui des conidiophores des témoins obscurité (courbe A). Dans les mêmes limites, une quantité donnée d'énergie lumineuse, fournie sous n'importe quelle combinaison photopériode-intensité permet la formation d'un poids de conidiophores pratiquement identique. Ainsi, lorsque chez les témoins obscurité le poids moyen des conidiophores par culture est de 7 mg, celui des cultures soumises à 20-25 lx-mn/h atteint 11,5-13 mg (exemple : 2 lx-10 mn; 5 lx-5 mn); les cultures soumises à 100-120 lx-mn/h produisent de 17 à 18 mg de conidiophores (exemple : 2 lx en éclairement continu; 7,5 lx-15 mn; 50 lx-2 mn), etc.

La comparaison des courbes A et B et les données du tableau montrent également que le rapport poids de conidiophores fertiles/poids des cultures augmente avec la quantité d'énergie lumineuse fournie et évolue de la même façon que le poids des conidiophores fertiles; le poids total des cultures restent pratiquement inchangé.

L'ensemble de ces faits nous autorise à conclure que :

1° l'augmentation du poids des conidiophores fertiles aux dépens des matériaux des hyphes mycéliennes, établie antérieurement sous une intensité lumineuse et un photocycle donnés ([1]), se retrouve également sous d'autres conditions;

2° la croissance des fructifications de *M. fructicola* est sensiblement augmentée par de très faibles quantités d'énergie lumineuse, de l'ordre de 20 lx-mn/h;

3° pour des intensités lumineuses comprises entre 2 et 250 lx et sous diverses photopériodes (photocycles de 1 h) et éclairement continu, le poids sec des conidiophores fertiles est fonction de l'énergie lumineuse reçue par les cultures, entre 20 et 200 lx-mn/h. Sous l'action d'énergies supérieures, le poids sec des conidiophores reste sensiblement le même.

([1]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1059.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les constituants lipidiques de quelques espèces de* « Lithospermum» (*Borraginées*). Note de M. **Antoine Sosa**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons isolé de *L. officinale* et de *L. purpureo-cæruleum* d'une vingtaine de constituants lipidiques : hydro-carbures, pigments, trois stérols F 117°, 144 et 139° ($C_{20}H$[illegible]O), un alcool aliphatique, des acides saturés normaux ou ramifiés $C_nH_{2n}O_2$ $n = 14$, 16, 18, 20, 24 et 26), des acides insaturés ($C_{16}H_{28}O_2$ et $C_{18}H_{30}O_2$), des hydroxyacides ($C_{20}H_{34}O_3$, $C_{24}H_{48}O_3$ et $C_{25}H_{48}O_3$) et un acide particulier à *L. purpureo-cæruleum* ($C_{31}H_{52}O_4$).

Dans un travail précédent ([1]) nous avons décrit l'isolement de plusieurs substances séparées de *Lithospermum purpureo-cæruleum* parmi lesquelles deux cérides, un stérol, un polyterpénoïde, etc., sur lesquelles nous ne reviendrons pas. Aujourd'hui nous examinons d'une façon systématique les lipides de deux espèces de Lithospermum : *L. officinale* L. (semences et parties souterraines) et *L. purpureo-cæruleum* (parties souterraines) ([2]).

Nous partons de l'extrait éthéré provenant de l'extrait alcoolique de la plante. Les lipides éthérosolubles sont saponifiés par la potasse alcoolique N puis on procède à la classique séparation en insaponifiable et acides gras totaux. Voici le protocole schématisé.

Insaponifiable. — Sans fractionnement préalable avec le réactif T de Girard

comme nous avions fait prédédemment ([1]), l'insaponifiable dissous est directement chromatographié sur alumine.

Acides gras. — Ils sont transformés en esters méthyliques par chauffage à reflux avec CH_3OH contenant 3 % de SO_4H_2. Les esters sont fractionnés soit par chromatographie sur Al_2O_3 (cas des racines des deux lithospermes) soit par distillation sous vide (semences de *L. officinale*). Chaque fraction est purifiée (cristallisation ou distillation) puis saponifiée : l'acide correspondant est finalement soumis à des cristallisations répétées ou à des distillations fractionnées.

L. Officinale (semences). — Les semences récoltées en octobre 1956 contiennent 7,3 % d'eau. L'extrait éthéré (huile) représente 15 % du poids de la graine. L'huile renferme 1,24 % d'insaponifiable et 93,4 % d'acides gras.

L'*insaponifiable* (400 mg) est dissous dans C_6H_6 et chromatographié ; on obtient : 52 mg d'*hydrocarbures* liquides, 41 mg d'un *alcool alphatique* F 73°(I) (acétate F 56°), 213 mg de *stérols* (II), (III), (IV) et 7 mg d'un *pigment orangé* (V) ([3]).

La fraction stérolique est rechromatographiée et chaque nouvelle fraction est éprouvée à l'aide du réactif de Liebermann-Burchard (40 fractions). Les *stérols* venant des fractions 20-23 sont identiques (C % 80,92 ; H % 11,14) : mêmes acétates. La purification des fractions 16-19, 24-34 et 35-37 conduisent respectivement aux stérols suivants dont les points de fusion sont (II) 144° (10 mg) ; (III) 139°(80 mg) et (IV) 117° (3 mg).

Le *stérol* (III), le plus abondant, est lévogyre $[\alpha]_D^{20}$ — 33,4°, $CHCl_3$) et d'après l'analyse élémentaire il paraît répondre à la formule $C_{20}H_{34}O$ (calculé %, C 82,69 ; H 11,80 ; trouvé %, C 82,54 ; H 11,94). (Il donne un dérivé acétylé, F 132-133). Malgré sa ressemblance avec le β-sitostérol $C_{29}H_{50}O$ notamment dans le point de fusion et $[\alpha]_D$, il en diffère par sa plus faible teneur en C et H et par le point de fusion de son acétate (133° au lieu de 122°). Des différences existent dans les courbes d'absorption infrarouges des dérivés acétylés correspondants : une bande unique à 2 269 cm^{-1} pour le sitostérol et deux bandes (2 400 et 2 274 cm^{-1}) dans le stérol (III) ; une bande moyenne à 1 434 cm^{-1} pour (III) remplacée par un léger épaulement chez sitostérol et finalement une bande à 926 cm^{-1} chez (III) n'existant pas dans le sitostérol.

Acides (liquides et solides). — A. *Saturés* $C_nH_{2n}O_2$: $C_{16}H_{32}O_2$, F 62° (VI) : *n-hexadécanoïque* (*acide palmitique*). Analyses : calculé %, C 74,94 ; H 12,58 ; P. M. 256,4 ; trouvé %, C 75,60 ; H 12,42 ; P. M. 252 ([4]) : (VIII) $C_{18}H_{36}O_2$, F 68° : *n-octadécanoïque* (*acide stéarique*) : calculé %, C 75,99 ; H 12,76 ; trouvé %, C 76,49 ; H 12,67.

B. *Insaturés* $C_nH_{2n-4}O_2$: (VIII) $C_{16}H_{28}O_2$, F 24,4°, $n_D^{21,6}$ 1,4783 : *Hexadécadiénoïque* : calculé %, C 76,14 ; H 11,18 ; P. M. 252,4 ; trouvé %, C 75,67 ; H 10,81 ; P. M. 276 ([4]).

C. *Insaturés* $C_nH_{2n-6}O_2$: (IX) $C_{18}H_{30}O_2$: *Octadécatriénoïque* (isomère de

l'acide linolénique) : F 17-18°, d_4^{20} 0,9219, $n_D^{21,6}$ 1,4749; calculé %, C 77,65; H 10,86; P. M. 278,4; trouvé %, C 77,27; H 10,84; P. M. 272 [4]. Hexabromure : F_{corr} 184° (t. cap.), 188° (bloc); Br % (calculé, 63,6; trouvé, 62,7).

D. *Hydroxyacides :* (X) $C_{25}H_{48}O_3$, F 56-56°,5 : *Hydroxypentaeicosénoïque :* calculé %, C 75,70; H 12,20; P. M. 396,6; trouvé %, C 75,92; H 12,08; P. M. 332 [5]. Acétate, F 61° : (XI) $C_{20}H_{34}O_3$, F 20°,6, $n_D^{21,6}$ 1,4837 : *Hydroxy-eicosatriénoïque :* calculé %, C 74,49; H 10,63; P. M. 322,4; trouvé %, C 74,85; H 10,53; P. M. 297.

L. Officinale (racines). — L'extrait éthéré est de 0,55 %. 1,1 g d'insaponifiable soumis au fractionnement de Girard donne 0,85 g de fraction non cétonique et 0,11 g de fraction cétonique.

Acides gras (éthérosolubles). — La chromatographie des esters méthyliques a donné environ 5 % d'un *pigment* semi-liquide (XII). Les acides solides obtenus sont les suivants : Un acide fondant à 48-49° (XIII) peu étudié.

A. *Saturés* $C_nH_{2n}O_2$: (XIV) $C_{14}H_{28}O_2$, F 53° : *n-tétradécanoïque* (*acide myristique*) : calculé %, C 73,63; H 12,36; trouvé %, C 74,07; H 12,30. (XV) $C_{16}H_{32}O_2$, F 54-55° : *Hexadécanoïque* (probablement ramifié) : calculé %, C 74,94; H 12,98; P. M. 256,4; trouvé %, C 75,68; H 12,27; P. M. 280 (4).

B. *Hydroxyacides* : (XVI) $C_{24}H_{48}O_3$, F 72° : *Hydroxytétradécanoïque* : calculé %, C 74,94; H 12,58; P. M. 384,6; trouvé %, C 75,24; H 12,39; P. M. 370 [5].

L. Purpureo-cæruleum (racines). — De *l'insaponifiable* nous avions déjà obtenu [1] une substance *polyterpénoïdique* (F 312°) et un *stérol* (F 138°) qui n'est pas identique au stérol (III) des semences de *L. officinale*. Des *acides gras totaux* (environ 0,45 % de la racine) on a séparé les suivants (solides) : quatre acides peu étudiés fondant à 46° (XVII), 52° (XVIII), 55° (XIX) et 89° (XX).

A. *Acides saturés* $C_nH_{2n}O_2$: (XXI) $C_{20}H_{40}O_2$, F 76-77° : *Acide n-eicosanique* (acide arachidique) : calculé %, C 76,86; H 12,90; trouvé %, C 77,27; H 12,51. $C_{24}H_{48}O_2$: *deux acides tétracosaniques* isomères (ramifiés) : F 72° (XXII) et F 77° (XXIII) : calculé %, C 78,19, H 13,13; P. M. 368,6; trouvé %, C 78,59-78,64; H 12,85-12,65; P. M. 385 [4], [5]. (XXIV) $C_{26}H_{52}O_2$: *Acide hexacosanique* (ramifié), F 77° : calculé %, C 78,72; H 13,21; P. M. 396,6; trouvé %, C 78,89; H 12,90; P. M. 386 [4].

B. *Hydroxyacide* : Cet acide particulier (dont l'ester méthylique est fortement retenu par l'alumine), est purifié dans l'acétone hydratée : il fond vers 225° : (XXV) $C_{31}H_{52}O_4$: calculé %, C 76,18; H 10,72; P. M. 488,7; trouvé %, C 76,27; H 10,63; P. M. 440 [5]; I.I. 59. Dérivé acétylé F 260°.

Le rendement en acides purs obtenus est plus faible pour les racines [de 0,05 (XIV) à 1,5 % (XXIV) des acides gras totaux] que pour les semences [de 0,1 (VII) à 11,6 % (IX)].

On remarque que les acides de racines ont un caractère plus saturé que celui des graines.

SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE. — Ils ont été déterminés pour la presque totalité des substances ici décrites. Ils ont été mis à contribution pour la recherche des composés acétyléniques éventuellement présents dans l'insaponifiable et les acides gras : le résultat a été négatif dans tous les deux cas.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1570.

(2) Avec l'aide matérielle de Mme Jeanne Périchon, du C. N. R. S.

(3) Les points de fusion ont été déterminés au bloc de Maquenne.

(4) Microacidimétrie.

(5) Microméthode de Rast.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche et l'évaluation de l'anéthole cis dans des huiles essentielles et dans des préparations d'anéthole.* Note (*) de M. **Yves-René Naves**, présentée par M. René Fabre.

La toxicité de l'anéthole cis étant notablement plus forte que celle de l'anéthole trans, il convient de rechercher et d'évaluer le premier de ces isomères dans les huiles essentielles utilisées pour leur contenu en anéthole. L'analyse peut être effectuée par spectrographie infrarouge et par chromatographie de vapeurs.

L'isomérisation de l'estragole, au moyen de l'éthylate de sodium par exemple, livre, à côté de l'anéthole trans, depuis longtemps connu et caractérisé notamment par son point de congélation $+ 21^\circ,35$, en proportion mineure, l'anéthole cis, jusqu'à présent inédit, dont le point de congélation est $- 22^\circ,5$.

Les mélanges des deux stéréoisomères sont aisément résolus par la chromatographie des vapeurs. En utilisant la charge de colonne référencée C de la « Perkin-Elmer Corporation », à 180°, dans un courant d'hydrogène effluant à la pression atmosphérique, on met en évidence l'anéthole cis après l'estragole et avant l'anéthole trans. Dans des conditions expérimentales appropriées, les pics des trois substances sont suffisamment distincts pour permettre l'analyse quantitative des mélanges.

Nous avons utilisé le chromatographe type 26.201 de la « Consolidated Electrodynamics Corporation », que nous avons muni d'un tube d'absorbant de 180 cm de longueur et de 0,45 cm de diamètre. Le débit d'hydrogène, mesuré à la sortie, a été réglé à 30 ml/mn. Le catharomètre a été alimenté à 9 V et se trouvait relié à un enregistreur donnant un parcours d'échelle, pour 3 mV, en une demie seconde. L'injection a porté sur 2 à 3 μl de substance. Les temps de rétention apparents ont été de l'ordre de 370 s (estragole), 480 s (anéthole cis), 550 s (anéthole trans) et nous avons vérifié que les aires sous pics sont entre elles comme les concentrations des isomères.

L'anéthole cis est distingué spectrographiquement de l'anéthole trans

et de l'estragole, entre 2,5 et 15 μ, par ses bandes d'absorption de 731 et de 691 cm^{-1} qui permettent sa recherche et son évaluation. En l'absence d'estragole, on peut aussi tirer parti, pour déceler l'anéthole cis, des bandes de 817 et de 930 cm^{-1}, mais seulement lorsque la dispersion du spectrographe est suffisante pour les isoler, la première de celle, intense, de 840 cm^{-1}, qui appartient aux deux anétholes, la seconde de celle de 944 cm^{-1} du trans-anéthole.

F. Caujolle et D. Meynier, dans une Note qui vient d'être présentée à l'Académie, ont rendu compte de mesures de toxicités qu'ils ont effectuées à partir des échantillons d'anéthole cis et d'anéthole trans que nous leur avons remis. Ils ont constaté que pour le Rat et pour la Souris, l'anéthole cis est fortement plus toxique que l'anéthole trans. Si, ainsi qu'on peut le présumer, les toxicités sont pour l'Homme dans un rapport analogue, il convient de savoir reconnaître la présence de l'anéthole cis et de pouvoir évaluer sa teneur dans les huiles essentielles ainsi que dans les préparations d'anéthole. Les distinctions que nous venons de mentionner autorisent l'un comme l'autre.

Nous avons constaté que des essences de badiane (*Illicium verum* Hook f.) du Viet-Nam du Nord ou de Chine, des campagnes de 1954 à 1957, examinées dans les conditions chromatographiques précitées, ne montrent aucun pic entre ceux de l'estragole et de l'anéthole trans, ce dernier étant développé (grâce au désamplificateur) à 200-250 % de l'échelle de l'enregistreur, alors que, dans ces conditions, l'incorporation de 0,5 % d'anéthole cis à l'huile essentielle modifie sensiblement cette apparence. De même, le spectre infrarouge étant enregistré à l'aide du spectrographe « Infracord de la Perkin-Elmer Corporation », appareil que nous avons utilisé comme représentatif de l'instrumentation la plus répandue dans les laboratoires analytiques, nous n'avons constaté aucune absorption caractéristique vers 13,7 et vers 14,1 μ, alors qu'ici aussi l'addition de 0,5 % d'anéthole cis est reconnaissable par l'apparition des bandes de 731 et de 691 cm^{-1}.

Par contre, deux essences de badiane prélevées chez des intermédiaires renfermaient, l'une 2,4 % et l'autre 3,8 % d'anéthole cis (valeurs déduites des chromatogrammes).

L'examen de diverses essences d'anis (*Pimpinella anisum* L.) de Russie, de Bulgarie, de Hongrie, du Maroc, selon les mêmes méthodes, n'a pas révélé la présence du cis-anéthole. Nous en avons trouvé, par contre, 4,2 et 3,4 % respectivement dans deux essences d'anis dites « américaines » présentes sur le marché européen.

Étant donné que l'authenticité des huiles essentielles dans lesquelles nous avons trouvé l'anéthole cis ne pouvait être garantie, nous pouvons redouter qu'elles soient des mélanges à base d'anéthole issu de l'isoméri-

sation d'estragole, celui-ci étant communément tiré de la « pine oil » américaine.

Nous n'avons recueilli sur les essences de fenouil (*Fœniculum vulgare* Miller) doux ou amer, ce dernier provenant de cultures de France, de Macédoine ou de la République Argentine, autres sources d'anétholes, que des observations jusqu'à présent trop sommaires pour qu'il en soit fait état ici, sauf à dire que dans le cas de ces essences aussi, les techniques analytiques exposées ci-dessus nous semblent pouvoir être utilisées.

Nous avons recherché le cis-anéthole dans dix lots marchands d'anéthole de qualités courantes (les points de congélation étant compris entre 19 et 20°,3). Nous ne l'avons pas décelé dans deux lots produits à partir d'essences de badiane, nous l'avons, par contre, rencontré dans quatre des autres lots, élaborés à partir de la « pine oil » américaine, qui en renfermaient de 0,8 à 3,2 %, dans deux d'entre eux à côté d'estragole (0,3 et 1 %). Il n'apparaît pas de relation entre le point de congélation des lots d'anéthole et la teneur en cis-anéthole, en raison de la présence, dans certains lots, d'estragole ou d'autres impuretés.

Une description détaillée de l'isolement et de certains des caractères physiques ou chimiques de l'anéthole cis comparés à ceux de l'anéthole trans, que j'ai établie avec l'assistance de MM. Pierre Ardizio et Claude Favre, est en cours d'impression pour un autre recueil.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(*Laboratoires de Recherches à Vernier-Genève, Suisse*).

PHYSIOLOGIE. — *Sur le rôle des γ-globulines dans la production des anomalies sanguines des syndromes dits d'adaptation.* Note de M. **Alexandre Aschkenasy** [1], présentée par M. Robert Courrier.

L'injection de γ-globuline détermine chez le Rat intact et à un moindre degré chez le Rat surrénalectomisé une polynucléose neutrophile et une lympho- et éosinopénie. Les anomalies sanguines qui caractérisent les syndromes dits d'adaptation pourraient donc être dues à l'hyperglobulinémie de ces syndromes qui agirait aussi bien par l'intermédiaire d'une décharge d'hormone corticotrope que par un mécanisme extra-surrénalien.

On connaît depuis fort longtemps l'existence d'une polynucléose neutrophile et d'une lympho- et éosinopénie dans de nombreuses maladies aiguës et chroniques, mais ce n'est que depuis Selye [2] que ces anomalies sanguines sont couramment attribuées à une hyperactivité des corticosurrénales. Ceci s'applique d'ailleurs à tous les syndromes dits d'adaptation dans lesquels cet auteur fait entrer des états pathologiques les plus variés : infections, intoxications, lésions par agents physiques et mécaniques, etc.

Or, presque tous ces états s'accompagnent d'une diminution de la sérumalbumine et d'une augmentation des α- et surtout des γ-globulines. Ceci ne cadre guère avec ce qu'on sait des effets des glucocorticoïdes dont les taux sanguins seraient augmentés dans ces états.

En effet, à l'opposé de la surrénalectomie qui est suivie d'une diminution de la sérumalbumine et d'une augmentation des γ-globulines ([3]), les glucocorticoïdes tendent à augmenter les taux de l'albumine et surtout à abaisser ceux des γ-globulines sériques ([3]).

C'est pourquoi nous nous sommes demandé si l'augmentation des γ-globulines dans les affections considérées comme des syndromes d'adaptation, n'était pas, en réalité, indépendante des surrénales et si ce n'étaient pas précisément ces globulines qui seraient elles-mêmes plus ou moins responsables des anomalies sanguines observées dans ces états.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié les effets d'une injection intrapéritonéale de γ-globuline (de l'Homme) sur les cellules sanguines chez des rats (femelles de 150 g) intacts ou surrénalectomisés.

Technique. — On injecte, soit 25, soit 50 mg de γ-globuline (dans 0,5 et 1 ml de sérum physiologique) et l'on prélève le sang caudal du Rat sous une légère anesthésie à l'éther, immédiatement avant et 4 h après l'injection.

Les neutrophiles et les lymphocytes sont comptés en combinant les numérations globales des leucocytes et les formules leucocytaires; les éosinophiles, par le procédé de Randolph.

Les rats sont examinés une première fois avant la surrénalectomie et une deuxième fois, 5 jours après l'opération.

Les rats opérés sont maintenus en vie, grâce à une boisson salée (ClNa à 1 %). Le régime est fait de biscuits commerciaux. L'absence de surrénales accessoires est confirmée par le décès de ces rats après quelques jours de régime sans sel.

Effets d'une injection de γ-globuline (25 ou 50 mg) *sur les leucocytes chez des rats intacts et surrénalectomisés. Variations en pourcentages* $\pm$ E_s, *calculées d'après les nombres absolus des cellules par millimètre cube, trouvés avant et* 4 h *après l'injection. Nombre de rats entre parenthèses.*

Variété des leucocytes.	25 mg de γ-globuline. Rats — intacts.	25 mg de γ-globuline. Rats — surrénalectomisés.	50 mg de γ-globuline. Rats — intacts.	50 mg de γ-globuline. Rats — surrénalectomisés.
Neutrophiles	+203 ± 34 (9)	+40 ± 19 (8)	+138 ± 30 (5)	+44 ± 17 (5)
Lymphocytes	— 26 ± 17 (9)	—39 ± 6 (8)	— 25 ± 19 (5)	—29 ± 9 (5)
Éosinophiles	— 56 ± 9 (9)	—41 ± 11 (8)	— 59 ± 8 (6)	—41 ± 7 (6)

Résultats (tableau). — La γ-globuline détermine une augmentation massive du nombre des *neutrophiles* (de 100 à 200 %) chez les rats intacts. Après la surrénalectomie on retrouve encore une certaine augmentation qui est cependant beaucoup plus faible (40 %).

Les *lymphocytes* accusent une réduction quantitative modérée qui n'est nullement affaiblie par la surrénalectomie.

Enfin la chute du nombre des éosinophiles est presque aussi importante après l'opération (quelques 40 %) qu'avant cette dernière (50 à 60 %).

Discussion et conclusions. — Nous avons déjà montré antérieurement [4] que la sérumalbumine est, elle aussi, éosinopéniante, tant chez les rats surrénalectomisés que chez les rats intacts. Par conséquent, les résultats obtenus avec la γ-globuline n'ont rien de surprenant.

Il n'en reste pas moins qu'ils conduisent à des considérations générales quant à la responsabilité des surrénales dans les anomalies sanguines des syndromes d'adaptation, responsabilité qui semble avoir été exagérée.

En effet, on constate que, même en l'absence des surrénales la γ-globuline est en mesure de déclencher une polynucléose neutrophile modérée et surtout une lympho- et une éosinopénie caractéristiques des syndromes dits d'adaptation.

Néanmoins, l'éosinopénie et surtout l'hyperneutrophilie sont plus importantes chez les rats intacts que chez les rats opérés; on doit donc admettre que l'action des γ-globulines sur les cellules sanguines emprunte quand même en partie le relais surrénalien, ceci apparemment par l'intermédiaire d'une décharge d'hormone corticotrope.

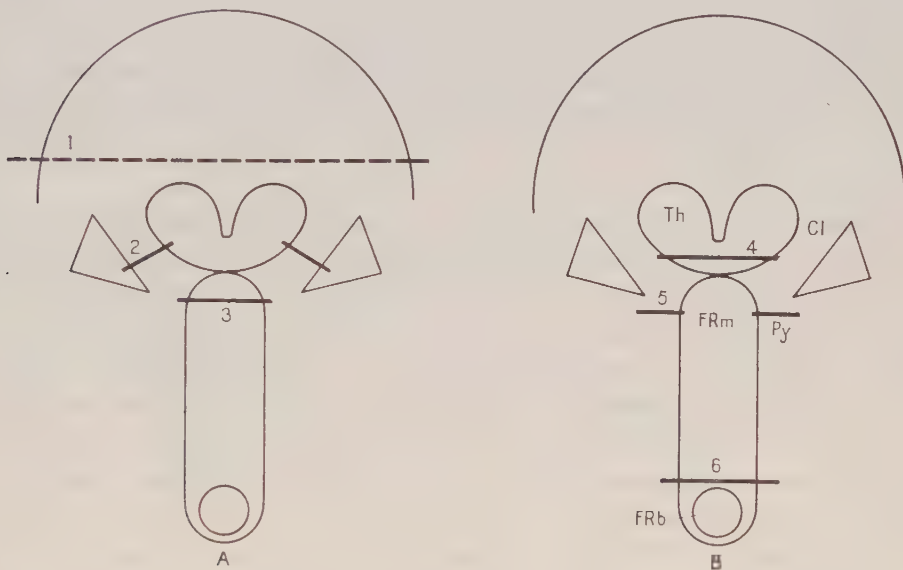
De toute façon, on peut supposer que la polynucléose neutrophile ainsi que la lympho- et l'éosinopénie des syndromes dits d'adaptation sont dues au moins pour une bonne part à l'hyperglobulinémie qui accompagne ces états et qui intervient à la fois d'une façon directe et par l'intermédiaire d'une stimulation corticosurrénalienne.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Ginette Bouard.
(2) H. Selye, *Ann. d'Endocrinol.*, 7, 1946, p. 289.
(3) A. Aschkenasy, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 16.
(4) A. Aschkenasy, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1440.

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence d'un contrôle cortical de l'état d'excitation réticulaire.* Note (*) de M. **André Hugelin** et Mme **Marthe Bonvallet**, présentée par M. Léon Binet.

La décharge motrice est déclenchée par l'excitation de nerfs sensitifs ou du cortex moteur; son intensité est conditionnée par les décharges asynchrones d'interneurones soumis à l'influence facilitatrice de la substance réticulaire du tronc cérébral. On montre dans ce travail que, à un troisième stade, l'état d'excitation réticulaire est lui-même contrôlé par un système diffus cortical inhibiteur descendant.

Les recherches rapportées ont été consacrées à l'étude de l'influence du cortex cérébral sur les effets moteurs et corticaux de l'excitation réticulaire. La décharge des motoneurones du masséter, utilisée comme test moteur, a été provoquée par excitation monosynaptique au moyen de la stimulation des fibres afférentes du réflexe myotatique masticateur ([1]), ([2]). L'excitation réticulaire a été engendrée, soit par stimulation électrique directe, soit par mise en jeu du système sensitif extra-lemniscal ([3]) lors de la stimulation de nerfs sensitifs du membre supérieur. L'ensemble du travail a porté sur 115 chats.



Topographie des voies descendantes corticales contrôlant l'activité réticulaire.

A. Lésions bilatérales entraînant la suppression du contrôle de la facilitation motrice provoquée par une stimulation électrique réticulaire supra-bulbaire. 1, décortication; 2, décapsulation bilatérale; 3, section mésencéphalique haute.

B. Lésions laissant persister le contrôle de la facilitation motrice provoquée par une stimulation électrique réticulaire. 4, section thalamique; 5, interruption bilatérale du pied du pédoncule; 6, section suprabulbaire du tronc cérébral.

CI, capsule interne; FRb, formation réticulaire bulbaire inhibitrice;
FRm, formation réticulaire mésencéphalique facilitatrice; Py, faisceau pyramidal; Th, thalamus.

Chez l'animal anesthésié au chloralose ([4]), chez des préparations diencéphaliques, et chez des préparations chroniques décortiquées, la stimulation électrique itérative à voltage constant de la formation réticulaire est à l'origine d'une facilitation motrice s'installant en 100 ms et se maintenant en plateau pendant toute la durée de la stimulation. Les effets sont identiques tant dans leur allure générale qu'en latence et qu'en intensité lors de stimulations fortes d'un nerf sensitif périphérique.

Chez l'animal non anesthésié, à cortex fonctionnel, les mêmes manœuvres

provoquent un phénomène de facilitation dont le mode d'installation est semblable; toutefois celui-ci est interrompu par une inhibition qui ramène l'excitabilité du motoneurone à son niveau de départ dans un délai compris entre 350 ms et 5 s. Cette inhibition secondaire est supprimée de façon réversible lors d'un bloc cortical par réfrigération, et de façon définitive par administration de chloralose ou application locale de nembutal sur le cortex.

L'origine corticale de cette inhibition est bilatérale et diffuse ainsi que l'indique l'absence d'effet de réfrigération localisée à l'hémi-cortex ipsi- ou contralatéral, ou à la moitié, soit antérieure, soit postérieure des deux hémisphères.

Les voies descendantes inhibitrices empruntent la capsule interne, abandonnant la voie pyramidale au niveau de la partie postérieure du diencéphale et abordent le tegmentum par sa face dorsale. Une telle voie inhibitrice extra-pyramidale d'origine corticale, avait été mise en évidence préalablement par Tower [5].

La mise en jeu du système inhibiteur corticifuge est liée à l'excitation généralisée du cortex : lors d'une excitation réticulaire la décharge du système réticulaire ascendant [6] est à l'origine d'une activation corticale qui met en jeu, secondairement, le système inhibiteur descendant. L'inertie du circuit neuronique régulateur, explique le bref déséquilibre engendré. En pratiquant des stimulations itératives à voltage lentement progressif, pour lesquelles on n'a pas à tenir compte du facteur inertie, on observe une activation corticale progressive tandis que l'excitabilité motrice est maintenue à un niveau stable.

L'analyse des fréquences corticographiques révèle que l'action inhibitrice du cortex ne s'exerce pas uniquement sur la décharge réticulaire facilitatrice descendante, mais également sur la décharge activatrice ascendante. Ce fait indique que le processus inhibiteur a lieu au niveau réticulaire ce qui suggère qu'on est en présence d'un système opérationnel réticulo-cortico-réticulaire dont le mécanisme présente des analogies avec le principe des systèmes physiques de contre-réaction.

L'étude comparée de l'action de variations du milieu intérieur (hypocapnie, anoxie, adrénalinémie) ou de divers types d'excitation réticulaire, sur l'excitabilité motrice et sur le corticogramme, montre que l'équilibre réalisé entre le système réticulaire activateur et le système cortical inhibiteur dépend essentiellement du tonus cortical et que le niveau de celui-ci est conditionné à la fois par des facteurs réticulaires et par des facteurs extra-réticulaires.

Enfin, l'étude des effets moteurs ou corticaux de stimulations périphériques éveillantes de types variés indique que les interrelations réticulo-cortico-réticulaires, précédemment mises en évidence, constituent un

mécanisme de base de la différenciation du comportement suivant le niveau de vigilance corticale préexistant et les caractères temporels de la stimulation conditionnante.

(*) Séance du 17 février 1958.

(1) J. Szentagothal, *J. Neurophysiol.*, 11, 1948, p. 445.

(2) A. Hugelin et M. Bonvallet, *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1956, p. 2067.

(3) T. E. Starzl, C. W. Taylor et H. W. Magoun, *J. Neurophysiol.*, 14, 1951, p. 479.

(4) R. Rhines et H. W. Magoun, *J. Neurophysiol.*, 9, 1946, p. 219.

(5) S. Tower, *Brain.*, 59, 1936, p. 408.

(6) G. Moruzzi et H. W. Magoun, *E. E.G. clin. Neurophysiol.*, 1, 1949, p. 455.

ENDOCRINOLOGIE. — *La pseudogestation expérimentale chez la Ratte. Nouveaux résultats.* Note de M. **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez la Ratte en activité cyclique normale, le corps jaune a une durée très brève. Cette durée est prolongée en cas de pseudogestation grâce à la prolactine lutéotrophique hypophysaire, et l'on peut obtenir alors un déciduome traumatique (1).

Dans les conditions normales, la libération de prolactine s'effectue dans deux cas : après l'accouplement et pendant la lactation. Un réflexe neurohormonal, activant l'hypophyse par relais hypothalamique, semble bien être en cause. On admet aujourd'hui que l'hypothalamus retentit sur l'hypophyse par des médiateurs humoraux. Pour plusieurs auteurs, ces médiateurs ne sont autres que les hormones hypothalamo-post-hypophysaires connues : vasopressine et ocytocine. D'après Benson et Folley (2), Desclin (3), Stutinsky (4), l'ocytocine pourrait déclencher la libération de la prolactine hypophysaire.

Nous avons essayé de voir si, en excitant des centres hypothalamiques par l'injection de solutions hypertoniques, nous ne pourrions pas obtenir des corps jaunes pseudogestatifs. On sait depuis Verney (5) qu'une élévation de la pression osmotique du sang qui se rend au cerveau, augmente la libération de la vasopressine; la même constatation a été faite pour l'ocytocine (6).

Nous avons exposé, dans une Communication antérieure (7), notre méthode et les résultats obtenus chez des rattes recevant au moment de l'œstrus une seule injection de solution hypertonique de Cl Na par voie sous-cutanée. Sur 23 animaux, 14 nous ont donné une pseudogestation vérifiée par la méthode du déciduome traumatique. Nous avons appris récemment que Stutinsky avait obtenu, un peu avant nous, des résultats analogues qui vont être publiés (8).

Dans la même série d'expériences, nous avions injecté en même temps à des rattes la solution hypertonique de Cl Na et de l'eau distillée par voie intrapéritonéale. Avec ce double traitement, la pseudogestation n'apparaissait plus. La solution hypertonique de Cl Na semble donc bien agir par l'hypertonie sanguine.

Nous apportons ici des résultats nouveaux (tableau I).

TABLEAU I.

Nombre d'animaux.	Déciduomes.	Pourcentage de réponses positives.	Traitement pour 100 g de poids corporel.
10.............	7	70,0	1,5 ml de sol. de saccharose 70 % (*)
10.............	1	10,0	1,5 » » 10 % (*)
8.............	3	37,4	1,5 » » 70 % (*) + 7 ml eau distillée (**)
14.............	5	35,6	8 ml de sol. de saccharose 10 % (**)
8.............	1	12,5	1,5 ml urée 8 % (*)
10.............	0	0,0	1,5 » 12 % (*)
6.............	0	0,0	1,5 » 16 % (*)

(*) Injection sous-cutanée.
(**) Injection intrapéritonéale.

La solution hypertonique de saccharose a une action particulièrement nette sur le déclenchement de la pseudogestation chez la Ratte. Cependant, le fait que les animaux, recevant des solutions isotoniques de cette substance en larges quantités, présentent tout de même un pourcentage assez élevé de déciduomes, ne nous permet pas de croire que dans ce cas l'hypertonie seule est en cause. Il nous paraît intéressant de souligner que les solutions de saccharose sont plus actives que les solutions équivalentes de glucose sur l'apparition de la pseudogestation [7].

Dans les expériences de Verney, on trouve une différence analogue en ce qui concerne la sensibilité des osmorécepteurs. C'est ainsi que les solutions hypertoniques d'urée, même à de fortes concentrations, restent sans effet. D'après Verney, cette substance est sans action sur la libération de la vasopressine parce que les osmorécepteurs sont perméables à son égard. L'absence d'action de cette substance dans nos expériences semble renforcer notre hypothèse que l'influence des solutions hypertoniques, sur la libération de prolactine hypophysaire, passe par les osmorécepteurs hypothalamiques.

Une excitation de ces osmorécepteurs atteint-elle le lobe antérieur de l'hypophyse par l'intermédiaire des hormones post-hypophysaires ?

Dans une dernière série d'expériences (tableau II), nous avons traité nos animaux par une seule injection de 3 U. I. d'extrait de lobe postérieur (U. S. P.) par voie sous-cutanée au moment de l'œstrus; nous n'avons

observé aucune pseudogestation. Mais nous avons constaté une action très forte de la chlorpromazine, administrée à la dose de 2 mg pour 100 g de poids corporel, soit seule, soit un peu avant l'injection de l'extrait de lobe postérieur. Nous rappelons que la chlorpromazine, connue pour son action sédative sur l'hypothalamus à la dose de 1 mg pour 100 g, donna à Alloiteau (9) une diminution de plus de 50 % du nombre de pseudogestations après excitation mécanique du col utérin.

TABLEAU II.

Nombre d'animaux.	Déciduomes.	Pourcentage de réponses positives.	Traitement.
9	0	0,0	3 U. I. d'extrait de lobe postérieur U. S. P. (*)
10	10	100,0	Chlorpromazine (***) 2 mg/100 g (**) + extrait de lobe postérieur U. S. P. 3 U. I. (*)
8	8	100,0	Chlorpromazine 2 mg/100 g (**)

(*) Injection sous-cutanée.
(**) Injection intramusculaire.
(***) Largactil 4560 R. P.

Conclusions. — Diverses solutions hypertoniques ont été étudiées pour examiner leur pouvoir de provoquer la pseudogestation chez la Ratte. Une action sur les osmorécepteurs hypothalamiques semble être en cause. L'extrait de lobe postérieur est resté sans effet. La chlorpromazine, à la dose de 2 mg pour 100 g de poids corporel, injectée au moment de l'œstrus, déclenche la pseudogestation chez la totalité des animaux traités. Les résultats que nous apportons viennent encore augmenter la liste des facteurs capables de provoquer la libération de prolactine hypophysaire (10).

(1) R. Courrier, *Endocrinologie de la gestation*, Masson, Paris, 1945.
(2) G. K. Benson et S. J. Folley, *Nature*, 117, 1956, p. 700.
(3) L. Desclin, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1489.
(4) F. Stutinsky, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1537.
(5) E. B. Verney, *Proc. Roy. Soc.* B, 135, 1947, p. 25-106.
(6) V. C. Abrahams et Mary Pickford, *J. Physiol.*, 122, 1953, p. 56 p. 56P.
(7) A. Psychoyos, *Ciba Foundation Study Group on Implantation of Ova.* (*J. of Endocrinology*, 1957, (sous presse).
(8) F. Stutinsky, *Congrès de Lund*, juillet 1957 (sous presse).
(9) J.-J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 207.
(10) *Voir* pour la bibliographie : W. W. Swingle, P. Seay, J. Perlmutt, E. J. Collins, G. Barlow et E. J. Fedor, *Amer. J. Physiol.*, 167, 1951, p. 586-592.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie du Collège de France.*)

MORPHOGENÈSE. — *La région caudale d'une Planaire est-elle capable d'induire la régénération d'un pharynx?* Note de MM. **Étienne Wolff**, **Philippe Sengel** et M[lle] **Catherine Sengel**, présentée par M. Maurice Caullery.

De nouvelles expériences confirment que seule la région antérieure au pharynx des Planaires *Dugesia lugubris* et *Polycelis nigra* est capable d'induire la formation d'un pharynx. La région caudale est dénuée de ce pouvoir.

L'un de nous (¹) a montré que la zone pharyngienne régénère spontanément un pharynx, si celui-ci vient à être extirpé chez la Planaire *Dugesia lugubris.* Mais la zone pharyngienne est elle-même induite, au cours de la régénération, par la région située en avant d'elle. Une zone pharyngienne supplémentaire peut être induite dans la région caudale par un greffon céphalique; elle conserve alors la propriété de régénérer spontanément un pharynx. Ces expériences faisaient suite à celles de F. V. Santos (²), Y. K. Okada et H. Sugino (³), qui mettaient en évidence l'influence inductrice de la région prépharyngienne sur la différenciation d'un pharynx.

La région antérieure d'une Planaire est-elle seule capable d'induire un pharynx ? La région caudale est-elle dénuée d'un tel pouvoir ? C'est afin de répondre à cette question que nous avons institué plusieurs séries expérimentales.

1. *Régénération normale.* — On découpe une Planaire en trois tronçons, suivant deux sections transversales dont l'une est antérieure, l'autre postérieure au pharynx (*fig.* 1). Nous avons suivi la régénération des deux tronçons antérieur (I) et postérieur (III) au pharynx.

La région I se complète par un bourgeon de régénération caudal, mais le pharynx se différencie toujours par morphallaxie dans les tissus anciens (*fig.* 2 *a*), la bouche étant située à la limite des deux territoires. On peut se demander, dans ces conditions, si le pharynx régénéré est induit par la tête ou par le bourgeon de queue.

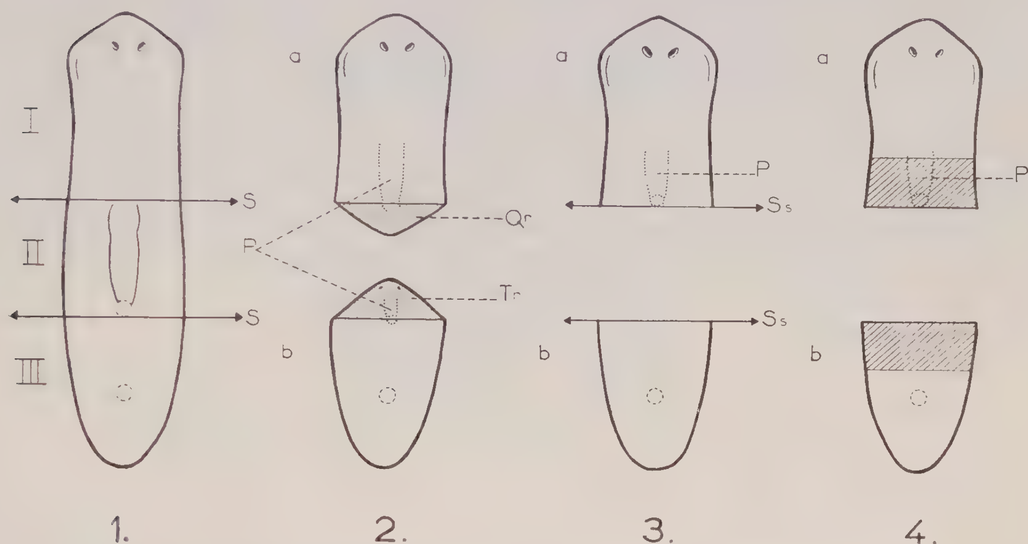
La région III édifie un blastème qui régénère, par épimorphose, une tête et un pharynx (*fig.* 2 *b*).

2. *Régénération du pharynx après sections répétées du blastème.* — Afin d'éliminer le rôle du bourgeon de régénération caudal ou céphalique dans les deux catégories d'expériences, nous avons supprimé, par des sections répétées, au ras des tissus anciens, l'ébauche du blastème de régénération au moment où il apparaît, c'est-à-dire en moyenne tous les deux jours.

Dans la région I, nous avons vu le pharynx se former par morphallaxie à l'intérieur des tissus anciens, en l'absence du bourgeon de régénération caudal (*fig.* 3 *a*) (30 cas sur 45; délai de régénération du pharynx : de 3

à 11 jours). Cette expérience démontre directement que le bourgeon de queue ne participe pas à l'induction du pharynx.

La région III ne régénère aucun pharynx tant qu'on pratique les sections (43 cas sur 43) (*fig.* 3 *b*). Celui-ci se reconstitue, sitôt qu'on permet au bourgeon de tête de se différencier.



1, division de la Planaire en trois tronçons I, II et III; 2, régénération normale de la région I(*a*) et de la région III(*b*); 3, sections répétées du blastème de régénération caudal (*a*) et céphalique (*b*); 4, irradiations locales aux rayons X de la région I(*a*) et de la région III(*b*).

P, pharynx régénéré; *Qr*, queue en voie de régénération; *S*, niveau des sections: *Ss*, niveau des sections successives; *Tr*, tête en voie de régénération; *en hachures*, zones irradiées.

3. *Irradiations locales de la région voisine de la section.* — Afin de parer à l'objection suivant laquelle un minuscule blastème en voie de formation pourrait induire un pharynx, nous avons irradié une zone voisine de la section. Ainsi on peut empêcher toute régénération, avant que les néoblastes aient eu le temps d'affluer vers la surface de section, comme l'a montré Fr. Dubois ([4]) dans notre laboratoire. En même temps, on permet aux néoblastes de reconstituer éventuellement un pharynx au cours de leur migration.

Dans la région I, on voit un pharynx se différencier dans les tissus anciens, bien avant qu'apparaisse la première indication d'un bourgeon de régénération caudal (*fig.* 4 *a*) (27 cas sur 45 survivants; délai de régénération du pharynx : 15 à 30 jours; différence entre les délais de régénération du pharynx et du blastème caudal : 1 à 5 jours).

Dans la région III, aucun pharynx ne se différencie avant qu'un bourgeon de tête oculé ne soit reconstitué (20 cas sur 20) (*fig.* 4 *b*).

On voit que, dans les séries expérimentales qui viennent d'être décrites, la queue ne s'avère jamais capable d'induire un pharynx.

4. *Régénération du pharynx chez* Polycelis nigra. — Afin d'éprouver si cette conclusion s'applique à la seule espèce *Dugesia lugubris*, ou si elle peut s'étendre à d'autres espèces, nous avons refait l'expérience 2 sur *Polycelis nigra*. Nous obtenons exactement les mêmes résultats : 1° régénération d'un pharynx par morphallaxie dans la région prépharyngienne, en l'absence de toute formation caudale; 2° pas de régénération de pharynx dans la région caudale avant la reconstitution d'une tête.

Ces résultats démontrent que le pharynx des Planaires *Dugesia lugubris* et *Polycelis nigra* ne peut être régénéré par la seule région caudale. Il ne peut se reconstituer qu'en présence de la région céphalique. Nous infirmons ainsi l'interprétation récente d'un auteur ([5]) qui, sur la foi d'expériences complexes et d'arguments indirects, pense que la région caudale, comme la région antérieure du corps, peut induire un pharynx chez la Planaire *Procerodes lobata*.

([1]) P. Sengel, *Arch. Anat. micr. Morphol. exp.*, **42**, 1953, p. 57-66.
([2]) *Biol. Bull.*, **57**, 1929, p. 188-197 et *Physiol. Zool.*, **4**, 1931, p. 111-164.
([3]) *Jap. J. Zool.*, **7**, 1937, p. 373-439.
([4]) *Bull. biol. Fr. Belg.*, **83**, 1949, p. 213-283.
([5]) R. Chandebois, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1177.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

ANATOMIE COMPARÉE. — *Le Cartilage de Meckel. Un stade de son évolution chez l'Homme.* Note de M^lle **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

Le Cartilage de Meckel du fœtus humain subit, au cours de son développement, une *ossification enchondrale directe*, comme, en général, celui du fœtus des Mammifères évolués.

Le Cartilage de Meckel, très constant au niveau de la mâchoire inférieure des Mammifères et de l'Homme, au cours du développement, correspond à la région antérieure du premier arc viscéral des Poissons cartilagineux primitifs, où il persiste toute la vie. La présente Note se rapporte à ses transformations histologiques chez un fœtus humain du cinquième mois, mis à ma disposition par M. le Professeur Dechaume, au Laboratoire central de Stomatologie (Hôpital de la Pitié). Les coupes étudiées sont frontales et numérotées d'avant en arrière. Certaines intéressent le Cartilage de Meckel dans sa partie antérieure, ce sont les coupes 4, 5 et 7. Voici la description des sections cartilagineuses.

Coupe 7. — Les cellules sont en voie de division et la substance fondamentale, peu développée. A ce niveau, le Cartilage s'accroît comme la mâchoire inférieure tout entière.

Coupe 5. — Le Cartilage est presque normal. Il existe un périchondre net, des cellules qui ne se divisent plus et dont les capsules sont, par endroits, dilatées, une substance fondamentale abondante.

Fœtus humain du 5e mois. Coupe frontale 4, dans la région antérieure de la face, colorée à l'hémalun-safran-phloxine.

Partie inférieure du *Cartilage de Meckel* en voie de calcification : les capsules sont très dilatées, la substance fondamentale (en noir), réduite, légèrement ossifiée, le périchondre, peu développé mais net.

En dehors du Cartilage : travées conjontives et, en hachures, os conjonctif.

La partie supérieure est en haut, la partie externe, à droite.

Schéma grossi 200 fois environ.

Coupe 4. — Les cellules cartilagineuses sont détachées de leurs capsules, très dilatées, tandis que la substance fondamentale, réduite, est imprégnée d'osséine déjà légèrement calcifiée (*fig.* 1). L'os conjonctif, qui entoure le Cartilage de toutes parts, en demeure distinct.

Ces coupes mettent en évidence deux faits importants :

1° Le Cartilage de Meckel, au cours de la vie fœtale, commence à se calcifier, chez l'Homme, dans sa région antérieure, comme il est de règle.

2° Son ossification, qui a déjà débuté au cinquième mois, est enchondrale et directe, de même que chez le Hamster (*Mesocricetus auratus* Waterh.), parmi les Rongeurs [1], et, sans doute, la très grande majorité des Mammifères supérieurs. Par contre, le Cartilage de Meckel des formes archaïques : la Taupe (*Talpa europæa* L.), parmi les Insectivores, le Tarsier (*Tarsius spectrum* Geoffr.), parmi les Primates, devient progressivement « tissu conjonctif »; puis, l'ossification se produit à l'intérieur de ce « tissu conjonctif néoformé », dans le prolongement des travées osseuses constituées en dehors du Cartilage de Meckel, en sorte que le Cartilage subit une ossification conjonctive [2].

Le Cartilage de Meckel s'ossifie toujours au cours du développement; son ossification est le cas particulier d'un processus très général : l'ossification des centres cartilagineux du squelette de la tête [3]. Or, chez les Mammifères primitifs, les cartilages du fœtus sont remplacés par de l'os conjonctif, alors que chez les Mammifères évolués et l'Homme, ils subissent une ossification enchondrale directe.

(1) M. Friant, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1071; *Acta anatomica*, 32, 1958, p. 100.
(2) M. Friant, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1836.
(3) M. Friant, *Loc. cit.*, 1957 et 1958.

BIOLOGIE. — *Évolution des Hydres chimères obtenues après hétérogreffe entre* Hydra attenuata *et* Pelmatohydra oligactis. Note (*) de M^{lle} **Xénia Kolenkine**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'évolution des Hydres chimères dépend de leur structure. Les individus qui possèdent un ectoderme hétérogène, *oligactis* et *attenuata*, et un endoderme *oligactis* se régularisent lentement grâce à l'élimination progressive de la région ectodermique *attenuata*. Par contre, les chimères dont l'ectoderme est uniquement *attenuata* et l'endoderme *oligactis* paraissent vouées à la régression.

Dans une Note antérieure, nous avons vu que les bourgeons chimères obtenus peuvent être répartis en deux types morphologiques. Ils évoluent chacun suivant une direction différente. Cette évolution présente un certain nombre de variations individuelles. Je ne décrirai ici, de façon schématique, que les caractéristiques les plus importantes présentées par la majorité des individus de chaque type élevés jusqu'à présent.

1. Les Hydres chimères dont le feuillet ectodermique est hétérogène comprenant une région à ectoderme *attenuata* et une région à ectoderme *oligactis* subissent une évolution relativement complexe qui s'étend sur deux à quatre mois. Le bourgeon chimère, après s'être détaché de l'Hydre souche, s'accroît tout d'abord de façon à atteindre à peu près la taille normale d'un individu adulte. Parvenu au terme de sa croissance, il différencie des bourgeons à son tour. Le plus souvent, deux types de bourgeons se forment aux dépens d'un même individu : les uns sont des bourgeons *oligactis* normaux, les autres sont des bourgeons chimères. Ces derniers se constituent, en général, au niveau de la ligne de contact des deux ectodermes qui prennent part, l'un et l'autre, à la formation du nouvel individu. Par conséquent, ces bourgeons possèdent à la fois des tentacules à nématocystes *attenuata* et des tentacules à nématocystes *oligactis*. Du fait de leur localisation particulière au niveau de la ligne de contact des deux ectodermes, leur développement est atypique et n'obéit pas aux lois habituelles du bourgeonnement. Entre autres particularités, ils peuvent se constituer

à n'importe quel niveau du corps de l'Hydre souche, alors que la blastogenèse normale est toujours strictement localisée à la base de la colonne gastrique. D'autre part, ils ne se détachent pas de la colonne dont ils sont issus : l'Hydre mère se transforme ainsi en une petite colonie d'Hydres chimères. Durant la croissance des différents individus de cette colonie, on observe la régression assez lente des tentacules de type *attenuata* qui se trouvent finalement remplacés par des tentacules uniquement *oligactis*. Cependant, la régression des tentacules *attenuata* ne traduit pas forcément la disparition complète des éléments ectodermiques de cette espèce en tous les points du corps de l'Hydre. En effet, à partir d'un individu ne possédant plus que des tentacules *oligactis* peut prendre naissance un bourgeon chimère porteur de nématocystes holotriches *attenuata* qui se régularise plus tard à son tour. Ainsi, le groupe d'individus issus de l'Hydre chimère forme finalement une colonie d'Hydres uniquement *oligactis* qui se séparent ultérieurement.

En résumé, on assiste à l'élimination progressive des éléments ectodermiques *attenuata*, c'est-à-dire à la régulation des individus chimères. La répartition des îlots *attenuata* et les modalités de leur régression restent à préciser. Cependant, on peut faire déjà remarquer que cette élimination s'effectue à des vitesses différentes pour les divers niveaux de la colonne; elle apparaît particulièrement rapide au niveau de la région sous-orale qui assure la croissance des tentacules. D'autre part, la présence de lambeaux *attenuata* détermine l'apparition d'un mode de bourgeonnement atypique. En effet, l'arrêt de cette activité blastogénétique anormale, dont les modalités au niveau histologique devront être étudiées, coïncide avec la disparition des éléments *attenuata*.

2. Les Hydres chimères dont l'ectoderme est uniquement d'origine *attenuata* et l'endoderme d'origine *oligactis*, une fois détachées de la souche, présentent une croissance réduite. En effet, elles deviennent assez rapidement incapables de se nourrir. Elles ne tuent que rarement les proies offertes, et lorsqu'elles arrivent à les immobiliser, ne les ingèrent pas. Jusqu'à présent il ne m'a pas été possible de préserver ces Hydres de la régression. Cette régression apparaît relativement lente et peut s'étaler sur plus d'un mois. Elle ne s'accompagne pas, cependant, d'un arrêt immédiat de l'activité des cellules épithéliales. En effet, on peut voir se former, malgré la taille réduite de l'Hydre, des tentacules surnuméraires parfois en nombre assez important (5 à 6). Ces tentacules sont très pauvres en nématocystes et pratiquement inermes. De telles Hydres présentent des caractères très proches des bourgeons obtenus par P. Brien [1] à la suite d'irradiations par les rayons X. Peut-on admettre que, dans ce cas aussi, la régression soit due à une atteinte des cellules interstitielles qui cesseraient de se multiplier ?

En résumé, contrairement aux observations d'Issayew ([2]), il n'a pas été possible d'obtenir une souche stable d'Hydres chimères. Deux évolutions sont possibles : la régulation ou la régression. Seules sont capables de survivre les Hydres possédant des éléments ectodermiques *oligactis*, la régulation s'effectuant par la disparition de l'épithélium ectodermique *attenuata*. Il apparaît cependant intéressant de faire remarquer que l'ectoderme *attenuata* se maintient associé à l'endoderme *oligactis* pendant une période assez longue. Les cellules *attenuata* sont capables de se multiplier et de se différencier pendant plusieurs mois, bien que certains éléments nutritifs qui sont nécessaires au maintien de cette activité leur soient fournis par un endoderme étranger. Les éléments *attenuata* s'accommodent donc, temporairement, d'un endoderme d'espèce différente. Cependant, l'étude des chimères à ectoderme uniquement *attenuata* montre que cette association ectoderme *attenuata*-endoderme *oligactis* est incapable d'assurer le maintien de toutes les activités physiologiques de l'individu. Il faut sans doute imputer ces résultats à une atteinte des deux feuillets, incapables de survivre à l'aide des éléments fournis par un tissu étranger.

En se référant aux résultats exposés dans une Note antérieure, on peut considérer que lors de l'association interspécifique *P. oligactis-H. attenuata*, l'élimination des tissus *attenuata* s'effectue en deux étapes. Dans une première phase, on assiste à l'élimination relativement rapide de l'endoderme *attenuata*. Quant à l'ectoderme *attenuata*, il bénéficie au sein d'individus chimères d'une survie moins limitée et ne régresse que bien plus tardivement. Cependant, se trouvant visiblement dans un état de déficience du fait de l'absence du feuillet endodermique correspondant, il est toujours finalement supplanté par l'ectoderme *oligactis* lorsque celui-ci est présent.

(*) Séance du 10 mars 1958.

([1]) P. Brien et M. Reniers-Decoen, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 89, 1955, p. 258-325.

([2]) I. Issayew, *J. of Genetics*, 14, 1924, p. 273-354.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale. Faculté des Sciences de Lyon.*)

BIOLOGIE. — *Influence des conditions thermiques subies au cours de la diapause sur la fonction ovarienne de* Thersilochus longicornis *Thoms.* (Hymenoptera, Ichneumonidae). Note (*) de M. **Pierre Jourdheuil**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Comme le fait a déjà été signalé pour d'autres Insectes possédant des ovaires méroïstiques, la fonction ovarienne n'est pas totalement inhibée par l'état de diapause ([1]), ([2]). Toutefois, suivant les conditions thermiques

subies, les femelles de *Thersilochus longicornis* Thoms. peuvent présenter des états très variables de fertilité et de maturité ovocytaire au moment de la reprise d'activité.

L'application, dès l'entrée en diapause, de températures supérieures au seuil thermique permet de déclencher immédiatement la différenciation des follicules et la vitellogenèse. A 5° C, la croissance volumétrique apparente du premier ovocyte s'accélère progressivement, mais à la fin de la période de diapause proprement dite, son volume n'est encore égal qu'au 1/20e du volume définitif. A 10°, le développement est d'abord nettement plus rapide mais semble traverser une période critique entre le 60e et le 100e jour. A 15°, la vitellogenèse est très rapidement inhibée; le plus gros ovocyte reste indéfiniment à une taille sensiblement égale au 1/20e du volume définitif. A 20°, l'inhibition est totale et l'on constate tout au plus un début de différenciation d'un ou deux follicules. La phase de « réactivation » correspond toujours à une reprise de plus en plus accélérée de la croissance qui retrouve sa vitesse normale au moment de la reprise d'activité. Ainsi les effets de la température sur la fonction ovarienne sont une image fidèle de son action sur l'élimination de la diapause.

La croissance lente, mais non négligeable, qui se manifeste en période de diapause prouve qu'il y a, soit utilisation de facteurs résiduels de croissance, soit, plus vraisemblablement, en raison de la persistance et de la nature du phénomène, synthèse partielle de ces facteurs. Cette synthèse semble inhibée de plus en plus précocement et de façon de plus en plus durable par les hautes températures; par contre, elle est progressivement accélérée par les basses températures [4]. Toutefois, la production en quantité importante de ces facteurs n'a lieu qu'en période de réactivation.

L'ovocyte montre une très grande plasticité vis-à-vis de conditions d'alimentation déficiente. Les possibilités limitées de synthèse modifient toutefois la croissance qui, par rapport à la croissance normale, est d'autant plus ralentie que l'ovocyte est plus gros. Cette modification adaptative va amener la présence dans le vitellarium d'un nombre très élevé d'ovocytes (jusqu'à 8 et 9) dont la taille relative sera beaucoup plus faible qu'en période d'activité. On arrive ainsi à un état d'équilibre où chaque ovocyte a sensiblement un volume double de celui qui le suit :

$$\log V = \log V_0 + T \log 2 \quad (5).$$

Les besoins de la chaîne ovocytaire pour passer de la taille de l'ovocyte T — 1 à celle de l'ovocyte T sont ainsi beaucoup plus faibles que normalement. Toutefois, l'accroissement des ovocytes est une fonction directe de leur volume et exige donc une synthèse sans cesse accrue de facteurs de croissance. Mais si l'élévation de température tend norma-

lement à accélérer les phénomènes de croissance, elle inhibe, par contre, l'élimination de la diapause. L'équilibre ne se trouve réalisé qu'aux basses températures ($\leq 5°$) et, paradoxalement, aux températures très élevées où la fonction ovarienne n'a pu se déclencher. Aux températures moyennes, il va fatalement se produire, jusqu'à la période de réactivation, une résorption périodique des plus gros ovocytes. Son rythme est toutefois assez lent (1 ovocyte par mois) en raison des caractères de la loi de croissance.

Il y a lieu de signaler que ces Insectes ont une réserve d'ovocytes très limitée (8 à 11 par ovariole). Comme il n'y a pratiquement pas d'alimentation imaginale, la maturation s'effectue aux dépens des réserves adipeuses ce qui, dans les meilleures conditions, peut amener la production de 5 à 6 œufs par ovariole.

Les phénomènes de résorption extrêmement passagers à 10° provoquent la destruction de 1 à 2 ovocytes et n'affectent pratiquement pas la fertilité. Par contre, la prolongation de l'état de diapause à 15° peut amener la destruction de la totalité des ovocytes et un épuisement de plus en plus marqué des réserves adipeuses. Cette température est beaucoup plus néfaste que 20° : il n'y a pas de destruction d'ovocyte à cette température et l'épuisement des réserves est beaucoup plus lent car la diapause ne subit pratiquement pas d'évolution.

La température a non seulement une action sur la fertilité, mais aussi sur l'état de maturation des ovocytes au moment de la reprise d'activité. Il y a alors rétablissement de la loi de croissance normale. Lorsque l'élimination de la diapause a eu lieu à une température inférieure au seuil thermique de développement, et que les Insectes sont ensuite placés à une température plus élevée, la vitellogenèse s'effectue uniquement suivant cette loi; pour un ovocyte d'ordre T' et de volume V nous avons la relation

$$\log V = \log V_0 + T' \log 7.$$

A leur sortie, les Insectes ont, dans ce cas, des ovaires immatures et la ponte d'un ovocyte est séparée de la ponte du suivant par le temps θ correspondant au passage du numéro d'ordre $T' - 1$ à T'. Par contre, lorsque la croissance a pu se poursuivre de façon continue durant la période de diapause proprement dite, ce développement précoce va se répercuter profondément sur l'état ultérieur de maturation. C'est ainsi qu'à 5° la sortie coïncide avec la ponte du premier œuf dans les oviductes, ce qui montre que la reprise d'activité est indépendante de l'état de développement des gonades. De plus, l'action successive des deux lois de croissance conduit à la ponte dans le temps θ, non pas d'un nouvel ovocyte, mais de 3 à 4.

Ainsi l'action d'une température relativement basse pendant la période de diapause conduit paradoxalement à un état de maturation très avancé au moment de la sortie. Cette particularité prend toute son importance lorsqu'on sait que l'Insecte apparaît au moins de février. A cette saison, les conditions climatiques provoquent une mortalité précoce et ne permettent qu'une croissance ovocytaire très lente. On constate d'ailleurs que, dans la nature, l'évolution des conditions thermiques subies au cours de la diapause tend constamment à la conservation d'un potentiel de reproduction élevé.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) P. JOLY, *Arch. Zool. Exp. et Gén.*, **84**, 1945, p. 49-164.

(2) P. JOURDHEUIL, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2174.

(3) P. JOURDHEUIL, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1602.

(4) C. M. WILLIAMS, *Biol. Bull.*, **110**, 1956, p. 201-218.

(5) T étant le numéro d'ordre de l'ovocyte dans l'ovariole, V_0 correspondant au volume du plus petit ovocyte dont le numéro d'ordre est o.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Castration chirurgicale, irradiations localisées aux rayons* X *et déterminisme des caractères sexuels externes chez le Crustacé Isopode* Asellus aquaticus *L. femelle*. Note de M^me **MARIE-LOUISE BALESDENT-MARQUET** et M. **ANDRÉ VEILLET**, transmise par M. Louis Fage.

Le déterminisme des caractères sexuels temporaires liés à l'incubation est essentiellement ovarien; le tissu sécrétant l'hormone indispensable à l'apparition de ces caractères est réparti sur toute la longueur des gonades. Les caractères sexuels permanents chez l'adulte sont indépendants de l'ovaire.

Le parallélisme observé chez les Crustacés Isopodes entre l'activité des ovaires et l'apparition des caractères sexuels temporaires se manifeste chez l'Aselle de la manière suivante : pendant la période de reproduction, la femelle acquiert des oostégites de grande taille, fonctionnelles, formant un marsupium, au cours d'une mue parturielle (M. P.), puis elle pond; cette poche incubatrice est un caractère sexuel temporaire. Après l'expulsion des jeunes, une mue intermédiaire (M. I.) fait apparaître des oostégites de taille réduite, non fonctionnelles. Ce cycle recommence plusieurs fois. Pendant la période de repos sexuel, les femelles n'effectuent que des mues normales (M. N.) donnant naissance à des oostégites non fonctionnelles, de taille plus ou moins réduite (1). Les oostégites non fonctionnelles de la taille minima sont un caractère sexuel permanent.

Plusieurs auteurs ont cherché expérimentalement à expliquer les rapports réels entre les ovaires et les caractères sexuels temporaires des Isopodes. En 1944, Takewaki et Nakamura (2) ont essayé de castrer chirurgi-

calement des femelles d'*Armadillidium vulgare*. Sur 89 individus opérés suivis pendant plusieurs mois, 84 ont présenté un marsupium complet ou incomplet. Ces chercheurs ont donc conclu que la formation des oostégites était indépendante de l'ovaire.

En 1955, J. J. Legrand (3) a publié les résultats obtenus après castration chirurgicale de ♀ d'*Armadillidium vulgare*. Quatre ♀ complètement opérées en période de repos sexuel n'ont pas formé de marsupium par la suite, tandis que 3 ♀ ayant conservé un fragment ovarien ont fait une mue parturielle anticipée. L'expérience montre donc, dans ce cas, que l'apparition des caractères sexuels temporaires est sous le contrôle ovarien.

Devant ces résultats contradictoires, nous avons repris sur *Asellus aquaticus* les expériences de castration chirurgicale. *Armadillidium* ne présente d'ailleurs pas comme l'Aselle en période de repos sexuel des oostégites non fonctionnelles de taille très réduite qui sont un caractère sexuel permanent.

Après avoir séjourné dans de l'eau additionnée d'un antiseptique, les ♀ ont été légèrement anesthésiées. Chaque ovaire a été extirpé par l'oviducte avec de fines pinces d'horloger. Les orifices faits dans l'exosquelette ont été obturés afin d'éviter les hémorragies et l'entrée de l'air. L'observation des ovaires extraits et des coupes sériées de ♀ castrées ont montré que l'opération était complète. L'élevage individuel des opérés et des témoins a été maintenu à 18-20°. La mortalité post-opératoire a été très élevée.

Les ♀ adultes ont été castrées en pleine période de reproduction et ont vécu assez longtemps pour donner les résultats suivants : 29 ♀ opérées, tandis qu'elles incubaient ont effectué la M. I. attendue, puis 1 à 5 M. N.; 11 ♀ castrées peu après une M. I. n'ont plus formé de poche incubatrice mais ont effectué 1 à 14 M. N.; 1 ♀ seulement a pu être totalement castrée sept jours avant la M. P. attendue. Elle a effectué normalement cette M. P. déterminée avant la castration, puis la M. I. correspondante et 1 M. N. Ces résultats montrent que la formation du marsupium de l'Aselle est essentiellement sous le contrôle ovarien.

Après 2 ou 3 M. N., les oostégites non fonctionnelles formées acquièrent la taille minima et la forme caractéristique du milieu de la période de repos sexuel; elles conservent cet aspect au cours des mues suivantes. Ce caractère sexuel permanent est donc indépendant de la présence de l'ovaire chez l'adulte.

Neuf ♀ ayant subi l'ablation d'un seul ovaire pendant la même période ont fait des M. P. avec pontes réduites. Toutefois, deux d'entre elles, après avoir effectué 1 et 2 M. P., ont fait chacune 1 M. N. Ces deux cas tendent à montrer que la présence d'un seul ovaire ne suffit pas à maintenir un rythme normal d'apparition des caractères sexuels temporaires. Pendant cette période, en effet, les témoins se sont reproduits normalement.

Ces résultats, ajoutés aux quatre cas de J.-J. Legrand, confirment les

résultats obtenus par H. Charniaux-Cotton (⁶) sur l'Amphipode *Orchestia gammarella* : la différenciation des caractères sexuels temporaires est essentiellement sous le contrôle ovarien. J'ajouterai aux conclusions de J.-J. Legrand que les caractères sexuels permanents des Isopodes ♀, comme ceux des Amphipodes, ne sont en rien modifiés par l'absence de l'ovaire, du moins chez l'adulte.

Connaissant le rôle de l'ovaire, on peut se demander si le tissu endocrinien sécrétant l'hormone indispensable à l'apparition des caractères sexuels temporaires est localisé dans une région précise de la gonade.

Aussi avons-nous implanté à 15 ♀ castrées des fragments d'ovaires prélevés à différents endroits de la gonade; ces ovaires étaient à un stade de maturation connu. Les ♀ castrées choisies pour cette expérience avaient fait 1, 2, 4, 6 ou 9 M. N. lorsqu'elles ont reçu l'implantat. Malgré une survie de la durée d'une ou deux intermues, aucune poche incubatrice, même incomplète, n'est apparue. Le seul cas d'implantation d'ovaire réussi chez les Isopodes par J.-J. Legrand ne peut apporter de précision à ce sujet. Il semble que chez l'Aselle la présence d'un ovaire presque entier soit nécessaire à la formation des oostégites fonctionnelles, comme le laisse penser le cas des deux ♀ n'ayant plus qu'un ovaire et ayant fait 1 M. N. en période de reproduction. Mais nous n'avons obtenu aucune survie après implantation de gros fragments d'ovaire.

Nous avons, d'autre part, pratiqué des irradiations aux rayons X, localisées à un ou deux segments thoraciques entre le 2ᵉ et le 7ᵉ, à des doses de 8 000 r environ; cette dose en irradiation localisée à tout le thorax peut inhiber à la fois la ponte et l'apparition des caractères sexuels temporaires (⁷). Sur 39 ♀ irradiées pendant la période d'activité sexuelle, 36 ont continué à se reproduire normalement et 3 ont fait 2 M. N.; ces 3 ♀ d'ailleurs, de petite taille, ont eu plus de deux segments irradiés. On peut donc dire que les rayons X, au niveau d'un ou deux segments thoraciques, n'ont atteint qu'une portion réduite du tissu endocrinien de l'ovaire.

Ces différents résultats permettent donc de préciser que le tissu endocrinien indispensable à la formation des caractères sexuels temporaires est situé dans l'ovaire, comme le prouvent les expériences de castration, et réparti sur toute leur longueur, comme semblent le montrer les expériences d'irradiation. Mais dans l'ovaire se développent côte à côte les cellules de la lignée germinale et les cellules qu'on a l'habitude d'appeler folliculaires. Comme on ne trouve, dans le règne animal, aucun exemple de cellule germinale ayant un rôle sécréteur, il est logique d'émettre l'hypothèse, comme quelques auteurs l'ont fait, que les cellules folliculaires de l'ovaire des Crustacés sont la source des hormones ovariennes. Mais, chez l'Aselle, les cellules folliculaires présentent des aspects très différents entre le moment où elles naissent dans la zone germinative et celui où

elles disparaissent lors de chaque ponte; aussi est-il actuellement difficile de distinguer parmi ces cellules folliculaires celles qui sont sécrétrices et à quel stade de développement elles jouent un rôle dans la détermination des caractères sexuels temporaires.

(1) M.-L. Balesdent-Marquet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1372.
(2) J. Takewaki et N. Nakamura, *J. Fac. Sc. Tokio*, Imp. Univ. Sec., 4, 6, n° 4, 1944, p. 368-382.
(3) J.-J. Legrand, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1083.
(4) H. Charniaux, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 141.
(5) M.-L. Balesdent-Marquet, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 609.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La greffe, sous la capsule du rein de Souris adultes mâles castrées, de testicules de Souris hypophysectomisées à l'état infantile.* Note de M. **Raoul Michel May**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les testicules atrophiques d'une Souris hypophysectomisée très jeune nous semblent demeurer, de façon permanente, dans un état dormant semblable à celui qu'ils ont normalement avant la puberté; seule l'action d'une hypophyse étrangère est alors capable d'interrompre cet état; ceci ressort nettement de nos expériences de greffe bréphoplastique d'hypophyse sous leur albuginée (1).

Nous nous sommes demandé si l'on ne pourrait pas soumettre de tels testicules à l'action, non plus locale, mais bien globale, des hormones hypophysaires, en les greffant dans un autre organisme normalement porteur de son hypophyse.

Des souriceaux mâles albinos de 8 à 12 g sont hypophysectomisés par la méthode que nous avons décrite en 1953 (2). Un mois après cette opération les Souris sont pesées et l'on observe si leurs testicules sont atrophiques. Les souris hypophysectomisées sont encore conservées trois mois, puis les deux testicules sont prélevés. Le testicule droit est fixé dans du liquide de Zenker. Le testicule gauche est greffé *in toto* sous la capsule du rein droit d'une Souris mâle albinos du même élevage, pesant 13 g, et castrée bilatéralement juste avant la greffe.

Un ou deux mois plus tard la Souris porte-greffe est sacrifiée et son rein droit est observé macroscopiquement, puis fixé dans du liquide de Zenker.

Le testicule droit, témoin de l'hypophysectomie, et la partie du rein qui porte le testicule gauche sont débités en coupes à 7 μ et colorés à l'hémalun-érythrosine. On peut ainsi comparer histologiquement un testicule de Souris hypophysectomisée depuis quatre mois avec l'autre qui,

de plus, a été greffé pendant un mois chez une Souris castrée porteuse de son hypophyse normale.

Nous avons, par ailleurs, fait plusieurs séries d'expériences témoins : Nous avons greffé sous la capsule du rein de Souris mâles adultes castrées bilatéralement des testicules de souriceaux nés le jour même. Nous avons greffé également des testicules adultes, chez des Souris mâles adultes castrées bilatéralement, dans la région rétro-rénale de la cavité générale. Un mois plus tard tous ces greffons sont prélevés, fixés, et débités en coupes.

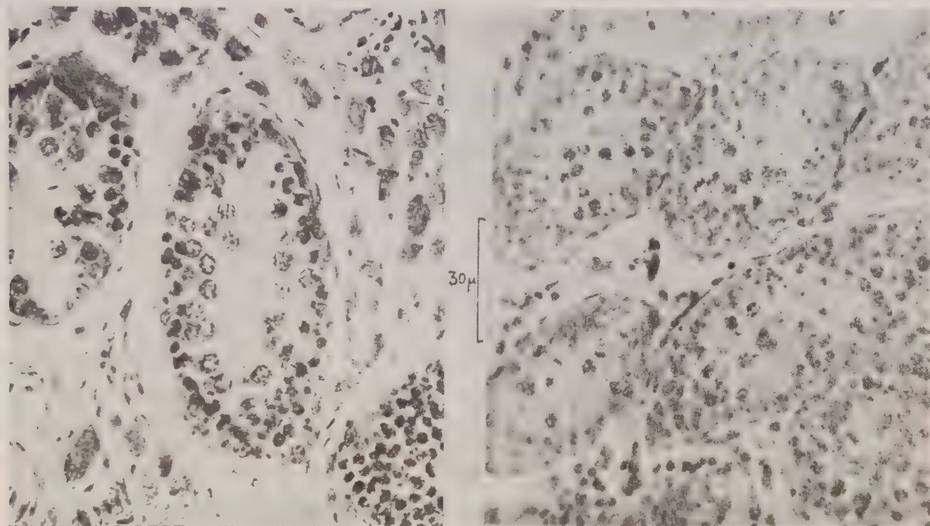


Fig. 1. — Souris B XXII, 1.

A droite, testicule droit fixé 123 jours après l'hypophysectomie. Aspect atrophique des canalicules, très faible développement du tissu interstitiel. *A gauche*, testicule gauche fixé après 61 jours de greffe sous la capsule du rein d'une Souris castrée bilatéralement, greffe faite 123 jours aprés l'hypophysectomie du donneur. Canalicules bien plus développés que ceux du testicule droit, beau développement du tissu interstitiel diastématique.

La comparaison du testicule droit, à droite de la figure, et du testicule gauche, à gauche, au même grossissement, mettent en valeur l'aspect très différent de ces deux testicules d'une même Souris. A la suite de la longue période d'hypophysectomie, commencée pendant la période infantile, et qui a duré quatre mois, les testicules montrent une très grande atrophie; leurs canalicules, de petit diamètre, sont habités essentiellement par des cellules de Sertoli, leur espace intercanaliculaire ne contenant que très peu de cellules interstitielles. Après un séjour d'un ou deux mois sous la capsule d'une Souris mâle castrée, mais porteuse de son hypophyse normale, le testicule greffé présente des canalicules d'un diamètre qui a doublé, environ, et qui possèdent beaucoup plus de spermagonies et de spermatocytes. Le tissu interstitiel est constitué par un nombre énorme de cellules diastématiques.

Nos autres cas, sept en tout, sont très semblables. Par comparaison, des testicules de souriceaux nouveau-nés, greffés un mois sous la capsule du rein de Souris mâles castrées bilatéralement, prennent, mais le développement des cellules de la lignée germinative s'arrête au stade spermatogonial, avec un développement restreint du tissu interstitiel. Les testicules adultes greffés de la même façon se dégradent presque totalement.

Ainsi nous avons une série décroissante dans le développement des testicules greffés plusieurs semaines sous la capsule du rein de Souris mâles bilatéralement castrées. En premier lieu se placent les testicules d'hypophysectomisés, avec un élargissement marqué des canalicules par rapport au testicule contralatéral, un développement plus grand des cellules de la lignée germinative jusqu'au stade de spermatocyte, qui ne semble d'ailleurs pas pouvoir être dépassé dans ce lieu porte-greffe; enfin, par un énorme développement du tissu interstitiel diastématique. En second lieu viennent les testicules de souriceaux nouveau-nés dont le développement des cellules de la lignée germinative s'arrête au stade spermatogonial, avec un développement restreint du tissu interstitiel. Enfin, les testicules implantés à l'état adulte se dégradent presque totalement.

L'hormone gonadotrope du commerce, injectée au taux de 1/10^{e} d'unité Rat, trois jours de suite, chez des Souris hypophysectomisées depuis un mois, n'a que peu d'effet sur le développement du testicule.

Un fait ressort très clairement de nos résultats : un testicule de Souris hypophysectomisée, atrophique et inactif pendant plusieurs mois, possède pourtant des potentialités qui peuvent être éveillées lors de sa greffe en un site convenable d'une Souris adulte dont les hormones gonadotropes agissent sur lui. Or il est curieux de constater qu'un testicule d'hypophysectomisé subit, après sa transplantation, un développement relativement meilleur que celui d'un testicule de nouveau-né, dans ses éléments germinatifs, et surtout dans son tissu interstitiel. Nous devons donc conclure qu'ayant subi un début d'épanouissement dans le testicule infantile, ses cellules possèdent encore la capacité d'être implantées de façon homoplastique sans éveiller de réactions du porte-greffe qui leur seraient fatales, comme les cellules testiculaires de nouveau-né, mais contrairement à des cellules testiculaires adultes. Elles sont donc dans un état de vie ralentie. Cet état dormant est d'une certaine stabilité, puisque les éléments testiculaires ne l'abandonnent pas sous l'effet de doses faibles d'hormone gonadotrope. Mais il cède sous l'effet global de ces hormones chez un deuxième organisme, donnant alors libre cours à l'évolution de ses éléments.

La technique de greffe sous-capsulaire de testicules d'hypophysectomisés permet donc de mettre en évidence, dans ces organes, une différence entre l'état embryonnaire, peu durable, et l'état dormant, capable de perdurer.

(1) R. M. May, *Ann. d'Endocr.*, 16, 1955, p. 375-382.
(2) R. M. May, *C. R. Assoc. Anatom.*, 40e réunion, Bordeaux, n° 78, 1954, p. 255-263.

(*Laboratoire de Biologie animale III, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.*)

HISTOCHIMIE. — *Contribution à l'histoenzymologie de la glande surrénale chez* Crocodylus niloticus *Laurenti*. Note (*) de Mlles **Lucie Arvy** et **Annie Bonichon**, transmise par M. Maurice Fontaine.

Le tissu chromaffine de la glande surrénale de *Crocodylus niloticus* Laurenti est très riche en phosphomonoestérase acide et en acétylthiocholinestérase; il a une activité acétylnaphtolestérasique faible. Le tissu interrénal est très riche en phosphomonoestérase alcaline; son activité acétylnaphtolestérasique est plus faible que celle du tissu chromaffine et il n'hydrolyse pas l'acétylthiocholine.

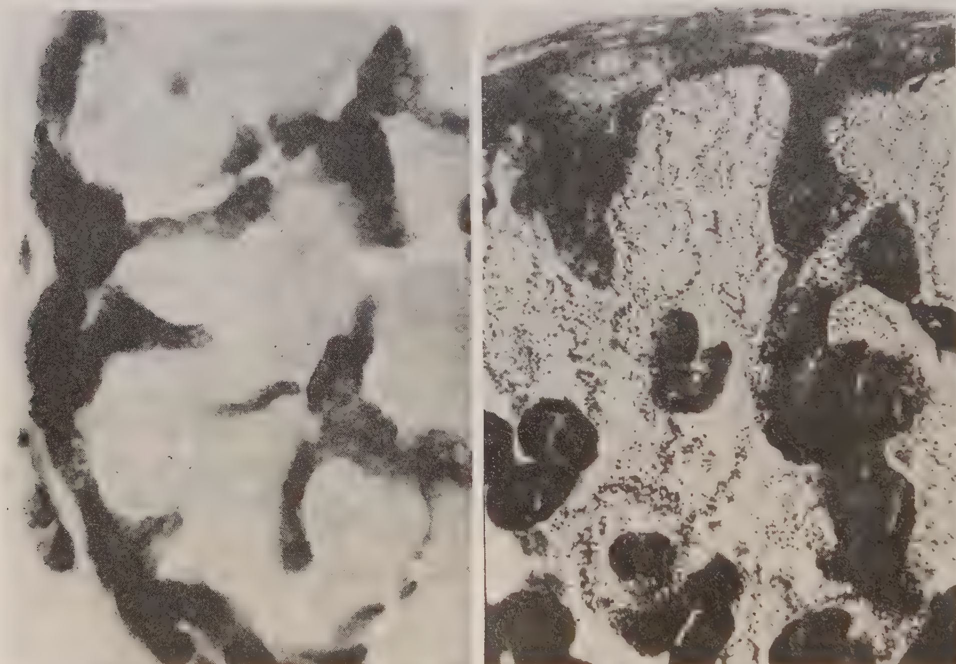
Les publications de Wright et Chester Jones (1), ainsi que de Chester Jones (2), nous ont apporté de nombreuses précisions histochimiques sur la glande surrénale des Lézards (*Lacerta agilis, L. vivipara* et *L. serpa*); nous ne disposons pas de données équivalentes sur les autres Reptiles, et la surrénale des Crocodiliens, en particulier, ne semble pas avoir été l'objet de recherches histochimiques.

Chez *Crocodylus niloticus* Laurenti, la glande surrénale est accolée à la gonade et au rein. Elle est entourée par une capsule de fibres collagènes assez épaisses, parsemée de quelques fibres de réticuline et d'élastine, traversée par des nerfs et de nombreux vaisseaux. De la capsule convergent vers le centre de la glande des septa conjonctifs qui divisent la glande en cordons cellulaires, composés les uns de cellules phæochromes ou chromaffines, les autres, de beaucoup les plus nombreux chez les animaux examinés en janvier-février, composés de cellules interrénales. De la capsule partent vers le centre de la glande de nombreux vaisseaux, bien mis en évidence par la technique de détection des peroxydases suivant Fautrez. Le tissu chromaffine forme autour de la glande une coque sous-capsulaire continue, d'épaisseur variable et envoie vers le centre de la glande des prolongements en coin, en languette ou en raquette. Le tissu interrénal rappelle par sa structure histologique la fasciculée des Mammifères.

Nous avons recherché quelques activités estérasiques sur coupes à la congélation de tissu fixé par le formol à 10 %, neutre et froid, pendant 3 h.

La mise en évidence des activités phosphoestérasiques révèle des répartitions inverses des activités enzymatiques pour le tissu interrénal et pour le tissu chromaffine. En effet, d'une part, la détection de l'activité phosphomonoestérasique alcaline, faite suivant Barger-Gomori, met en évidence

une activité forte, exclusivement localisée dans le tissu interrénal, alors que la détection de l'activité phosphomonoestérasique acide, faite suivant Gomori, met en évidence une activité forte, exclusivement localisée dans le tissu chromaffine. La technique de Barger-Gomori fait donc apparaître le tissu chromaffine en négatif, alors que la technique de Gomori fait apparaître le tissu interrénal en négatif; dans ce dernier cas, seuls les noyaux du tissu interrénal semblent donner la réaction et l'on sait, depuis Palade ([3]), qu'il s'agit d'un artéfact.



Aspect de la glande surrénale après détection de l'activité acétylthiocholinestérasique à gauche (technique de Gerebtzoff, 1956) et après détection des activités phosphomonoestérasiques acides à droite (technique de Gomori); les deux enzymes sont localisées dans le tissu chromaffine.

La recherche des estérases carboxyliques faite à l'aide des « tweens » est restée négative. La même recherche, faite à l'aide d'acétate d'α-naphtyle suivant Burstone, révèle une activité enzymatique faible, nettement plus forte cependant, au niveau du tissu chromaffine que du tissu interrénal. La recherche des activités acétylthiocholinestérasiques, pratiquée suivant Gerebtzoff (1956), révèle une forte activité au niveau du tissu chromaffine et l'absence d'activité au niveau du tissu interrénal. De sorte que, lorsqu'on utilise l'acétate d'α-naphtyle comme substrat, la glande surrénale tranche sur le parenchyme rénal, très riche en acétylnaphtolestérase, par sa pauvreté relative en cette enzyme, alors que lorsqu'on met en œuvre l'acétylthiocholine, le tissu chromaffine surrénalien tranche sur les tissus interrénal

et rénal, dépourvus d'acétylthiocholinestérase, par sa grande richesse en cette enzyme. La détection des activités acétylthiocholinestérasiques fait d'ailleurs apparaître deux types de cellules au niveau du tissu chromaffine; les unes constituent les cordons sous-capsulaires périphériques de la glande surrénale, elles sont petites et très riches en acétylthiocholinestérase; les autres constituent des massues ou des nodules de tissu chromaffine, situés à l'intérieur de la glande, elles sont plus grandes, plus claires et apparemment moins riches en acétylthiocholinestérase que les précédentes.

En somme, l'activité phosphomonoestérasique alcaline du tissu interrénal de *C. niloticus* rappelle celle de la corticosurrénale des Vertébrés supérieurs, devenue classique depuis les recherches de Elftman [4], Dempsey et col. [5], Kar [6], Nicander [7], et Allen et Slater [8], alors que la richesse en phosphomonoestérase acide du tissu chromaffine de *C. niloticus* rappelle celle de la médullo-surrénale des Vertébrés supérieurs, telle que l'ont décrite Eränkö [9], ou Picard et Vitry [10]. La forte teneur en acétylthiocholinestérase du tissu chromaffine de la glande surrénale de *C. niloticus* est tout à fait comparable à l'activité enzymatique de la médullo-surrénale de la Souris, du Rat, du Cobaye ou du Lapin, observée par Dejardin [11].

(*) Séance du 24 février 1958.
(1) *Nature*, 175, 1955, p. 1001.
(2) *The adrenal cortex*, Cambridge Univ. Press, 1957, p. 168-184.
(3) *J. exp. Med.*, 94, 1951, p. 536-547 et *Arch. Biochem. Biophys.*, 30, 1951, p. 144-158.
(4) *Endoc.*, 41, 1947, p. 85-91.
(5) *Endoc.*, 44, 1949, p. 88-103.
(6) *Endoc.*, 46, 1950, p. 363-366.
(7) *Acta Anat.*, 14, 1952, suppl. 16.
(8) *J. Histochem. Cytochem.*, 4, 1956, p. 110-117.
(9) *Acta Anat.*, 16, 1952, suppl. 17.
(10) *Ann. Histoch.*, 1, 1956, p. 19-25.
(11) *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1898.

(*Laboratoires d'Anatomie et Histologie comparées de la Sorbonne et de Physiologie de la Faculté des Sciences de Nancy.*)

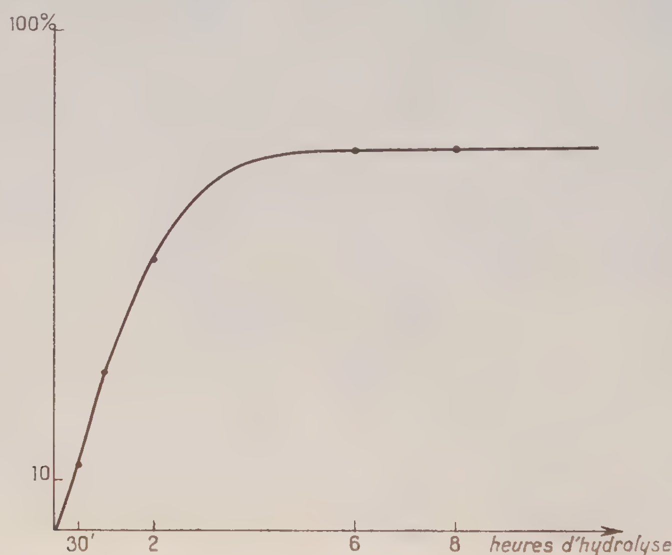
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude des polyosides produits par des souches de Rhizobium. Oligosides produits lors de l'hydrolyse acide ménagée du polyoside de* Rhizobium japonicum. Note (*) de Mlle **Miren de Leizaola**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans une Note précédente nous avons examiné la composition de polyosides produits par des souches de *Rhizobium* isolées dans le Service des Fermentations de l'Institut Pasteur, et cultivées sur milieu liquide agité [1].

Nous avons poursuivi l'étude du polyoside produit par la souche de *Rhizobium japonicum*. Le polyoside est extrait du milieu de culture [1] et purifié par désalification sur échangeurs d'ions et déprotéinisation selon la méthode de Sevag. Le produit obtenu contient 4,2 % de cendres et 0,5 % d'azote.

Les dosages des sucres réducteurs sont effectués par la méthode de Somogyi-Nelson. Les chromatographies sur papier sont faites avec les solvants : (I) butanol-éthanol-eau (4 : 1,1 : 1,9) et (II) alcool isoamylique-dioxane-eau (3 : 1,8 : 1,2), pour la séparation glucose-galactose.

Le polyoside est hydrolysé par l'acide chlorhydrique N/2 à 100°. Sur des échantillons prélevés en fonction du temps on dose les sucres libérés (exprimés en glucose) (courbe 1.)



Ils contiennent du glucose, du galactose, du rhamnose, du mannose et un produit X non identifié.

Les différents constituants sont séparés par chromatographie sur colonne de cellulose avec du butanol contenant 13 % d'eau. Le dosage des sucres réducteurs élués donne les résultats suivants, exprimés en pour-cent des sucres totaux : glucose : 81 ; galactose : 12,6 ; rhamnose : 2,8 ; mannose : 2,5 ; X (exprimé en glucose) : 0,9.

Afin d'élucider sa constitution, ce polyoside est soumis à une hydrolyse acide partielle suivie du fractionnement et de l'examen de certains des oligosides libérés. Les plus grandes quantités d'oligosides de faible poids moléculaire sont obtenues avec les conditions d'hydrolyse suivantes : acide sulfurique normal, 100°, 1 h. La séparation est effectuée sur une colonne de charbon-célite selon la méthode de Whistler et Durso [2].

L'élimination des oses simples est faite par l'eau, puis les oligosides sont élués par une solution d'éthanol dont le titre augmente progressivement de 0 à 30 %. L'homogénéité des fractions est éprouvée par chromatographie et ionophorèse sur papier en tampon borate. Les fractions qui se révèlent constituées de plusieurs oligosides sont chromatographiées sur colonne de cellulose, par des mélanges de butanol, d'éthanol et d'eau.

Le tableau I résume les résultats du fractionnement et les caractéristiques du déplacement par chromatographie et ionophorèse sur papier des substances isolées.

TABLEAU I.

Fractions issues de la colonne de charbon.	de cellulose.	Ionophorèse.	Poids (*) (mg).	R_G (**).	M_G (***).
A	a_1	a'_1	29	0,60	0,61
		a''_1		0,60	0,20
	a_2	a_2	26	0,58	0,69
B	a_3	a_3	10	0,65	0,65
C	a_4	a_4	2,7	0,29	–
D	a_5	a'_5	79,5	0,40	0,70
		a''_5			0,50
		a'''_5			0,24
E	a_6	a_6	18	0,57	0,60
	a_7	a_7	7	0,37	

(*) Poids d'oligosides obtenus à partir de 2 g de polyoside.

(**) Chromatographie : $R_G = \frac{\text{Distance parcourue par la substance}}{\text{Distance parcourue par le glucose}}$. Solvant I.

(***) Ionophorèse : $M_G = \frac{\text{Distance vraie parcourue par la substance}}{\text{Distance vraie parcourue par le glucose}}$.

Les oligosides, dont on a obtenu à l'état pur une quantité suffisante sont hydrolysés pour déterminer leur composition en sucres simples et leur degré de condensation (Cl H N/5, 100°, 24 h). Les oses libérés sont séparés et dosés par chromatographie sur papier. Le rapport du pouvoir réducteur initial au pouvoir réducteur après hydrolyse, est déterminé par chromatographie de quantités identiques du produit, avant et après hydrolyse.

TABLEAU II.

Oligosides.	Composition qualitative.	$\frac{PRF}{PRI}$.	$\frac{\text{Glucose}}{\text{Galactose}}$.
a'_1	Glucose-galactose	2	1
a''_2	Glucose	2	–
a_2	»	2	–
a_3	»	2	–
a_4	»	4	–
a'_5	Glucose	3	6
a''_5	Glucose-galactose		
a'''_5	Glucose-galactose		
a_6	Glucose	–	–

(*) PRF, pouvoir réducteur final; PRI, pouvoir réducteur initial.

Nous avons soumis ces oligosides à l'action de la β-glucosidase d'amandes : a'_1, a''_1, a_3, a_5 et a_8 ont réagi d'une manière positive. a'_1 et a_3 ne sont pas hydrolysés par la β-galactosidase de *E. coli*.

Ces produits sont donc tous des β-glucosides.

Par déplacement chromatographique et ionophorétique on peut identifier a''_1 au cellobiose (β-1 → 4), a_2 au gentiobiose (β-1 → 6), a_3 au laminaribiose (β-1 → 3). La comparaison des $[\alpha]_D$ confirme cette identification :

$a''_1\,[\alpha]_D = +30°$, cellobiose $[\alpha]_D = +34°,6$;
$a_2\,[\alpha]_D = +8°,9 + 10°,5$, gentiobiose $[\alpha]_D = +9°,6$;
$a_3\,[\alpha]_D = +21°,8$, laminaribiose $[\alpha]_D = +20°,3$.

Par ailleurs a'_1, qui est hydrolysé par la β-glucosidase, mais non par la β-galactosidase est donc un β-glucosidogalactose.

Nous avons donc mis en évidence que les restes glucose sont liés entre eux dans le polyoside du *Rhizobium* par trois types de liaisons : β-D—(1 → 3); β-D (1 → 4); β-D (1 → 6).

Le glucose est, d'autre part, lié au galactose par son groupe réducteur.

La structure du polyoside de *Rhizobium japonicum* s'annonce donc très complexe.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) M. DE LEIZAOLA et R. DEDONDER, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1825.

(2) R. L. WHISTLER et D. J. DURSO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 677.

(*Service des Fermentations, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Groupes α-aminés terminaux des histones du thymus de Veau et de tumeurs expérimentales du Rat.* Note (*) de MM. **Gérard Biserte** et **Pierre Sautière**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les groupes α-aminés terminaux libres d'histones du thymus et de tumeurs expérimentales ont été déterminés. Les histones riches en arginine renferment toutes de l'alanine N-terminale; les histones riches en lysine ont des groupes terminaux différents. Les histones du tissu de chloroleucémie sont les plus homogènes et doivent se prêter mieux que les autres à une étude approfondie de leur structure.

Les groupes α-aminés terminaux libres des histones extraites de thymus de Veau et de tumeurs expérimentales du Rat (chloroleucémie et épithélioma de Guérin, obtenus par greffe) ont été déterminés par la méthode des dinitrophénylaminoacides de Sanger.

Les histones du thymus de Veau et du tissu de chloroleucémie ont été préparées par la méthode de Daly et Mirsky (1), celles du tissu d'épithélioma de Guérin par la méthode de Crampton et col. (2). La séparation

des histones « riches en arginine » et « riches en lysine » a été réalisée pour toutes les préparations selon Daly et Mirsky ([1]).

Les histones ainsi obtenues ont été dinitrophénylées suivant la technique de Fraenkel-Conrat ([3]). L'hydrolyse des dinitrophényl-histones a été conduite dans l'acide chlorhydrique 5, 6 N pendant 24 h, à 105° C. Toutefois, les histones riches en lysine du thymus de Veau ont été également hydrolysées par l'acide chlorhydrique pur pendant 4 h (technique de Scanes et Tozer) ([4]).

DNP-aminoacides éthérosolubles des histones.

	Thymus. — Histone		Chloroleucémie. — Histone		Épithélioma de Guérin. — Histone	
DNP-aminoacides.	« arginine » (*).	« lysine » (*).	« arginine ».	« lysine ».	« arginine ».	« lysine ».
Alanine...........	+ + + + +	+	+ +	–	+ +	+ + +
Proline (**).......	+	+ + + + +	–	–	–	–
bis-DNP-lysine	–	Traces	–	+ + +	–	Traces
Sérine............	+	–	–	–	–	»
bis-DNP-tyrosine ...	–	–	–	–	–	+ +
Divers............	–	–	–	–	–	Traces

(*) Histone « arginine » : histone contenant une forte proportion d'arginine et de lysine, séparée par la méthode de Daly et Mirsky; histone « lysine » : histone contenant une forte proportion de lysine et peu d'arginine.

(**) Au cours de l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique pendant 4 h à 105°C, la DNP-proline se décompose presque totalement en acide α-chloro-δ-DNP-aminovalérique et en acide α-DNP-δ-chloroaminovalérique qui sont facilement repérés sur les chromatogrammes (Scanes et Tozer) ([4]), (Phillips) ([8]). Dans les hydrolysats par l'acide chlorhydrique 5,6 N pendant 16 à 24 h à 105°C, la DNP-proline n'est pas entièrement détruite. En exposant 30 mn environ le chromatogramme à la lumière de Wood, la coloration jaune de la DNP-proline vire passagèrement au rose.

L'extrait contenant les dinitrophénylaminoacides éthérosolubles est sublimé pour éliminer l'excès de dinitrophénol (Mills) ([5]). L'identification des DNP-aminoacides éthérosolubles est effectuée par une chromatographie bidimensionnelle sur papier avec le système « toluène-ammoniaque » en première dimension (Biserte et Osteux) ([6]) et le tampon phosphate 1,5 M de pH 6 en seconde dimension (Lévy) ([7]). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-contre.

En ce qui concerne les histones du thymus, nous obtenons des résultats identiques à ceux de Phillips ([8]). Le principal groupe α-aminé terminal libre des histones riches en arginine appartient à l'alanine, celui des histones riches en lysine à la proline. Toutefois, le fractionnement chimique en histones « arginine » et histones « lysine » n'est pas suffisant pour obtenir des protéines homogènes, puisqu'on retrouve une faible quantité d'alanine dans la fraction « lysine » et de proline dans la fraction « arginine ».

Les trois préparations d'histones riches en arginine contiennent toutes l'alanine comme principal résidu porteur d'un groupe α-aminé terminal

libre. Les trois histones riches en-lysine ont, au contraire, des groupements N-terminaux différents, celle du tissu d'épithélioma de Guérin étant d'ailleurs certainement très hétérogène. Les histones du tissu de chloroleucémie paraissent plus homogènes que toutes les autres, car elles ne contiennent qu'un seul groupe α-aminé terminal libre.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) M. M. Daly et A. E. Mirsky, *J. Gen. Physiol.*, **38**, 1955, p. 405.
(2) C. F. Crampton, W. H. Stein et S. Moore, *J. Biol. Chem.*, **225**, 1957, p. 363.
(3) H. Fraenkel-Conrat et B. Singer, *Arch. Biochem. Biophys.*, **60**, 1956, p. 64.
(4) F. S. Scanes et B. J. Tozer, *Biochem. J.*, **63**, 1956, p. 282.
(5) G. L. Mills, *Biochem. J.*, **50**, 1952, p. 707.
(6) G. Biserte et R. Osteux, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **33**, 1951, p. 50.
(7) A. A. Levy, *Nature*, **174**, 1954, p. 126.
(8) D. M. P. Phillips, *Biochem. J.*, **68**, 1958, p. 35.

(*Laboratoire de Chimie Biologique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Rôle physiologique du cytochrome* C *de la bactérie chimioautotrophe* Thiobacillus denitrificans. Note (*) de MM. **Gérard Milhaud**, **Jean-Paul Aubert** et Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le cytochrome de type C isolé de *Thiobacillus denitrificans* fait partie du système transporteur d'électrons entre le thiosulfate et le nitrate. Il est réduit par un extrait enzymatique de la bactérie en présence de thiosulfate ou de sulfite. En aérobiose le cytochrome de l'oxydase terminale est de type a_3

Nous avons précédemment montré l'existence d'un cytochrome de type C chez *Thiobacillus denitrificans*, nous en avons décrit la méthode d'isolement et étudié les propriétés physico-chimiques (1). La présente Note traite du rôle physiologique de ce cytochrome.

1. Oxydation du thiosulfate. — A. *Expériences avec les bactéries entières.* — On peut suivre au spectophotromètre la cinétique de la réduction biologique du cytochrome en présence de thiosulfate. On prépare deux cuves contenant, pour un volume final de 3 ml, 6 mg (poids sec) de bactéries lavées mises en suspension dans du tampon phosphate de potassium 5.10^{-3} M. La cuve témoin contient du nitrate de potassium $6,6.10^{-3}$ M; la cuve expérimentale est préalablement aérée. Dans ces conditions l'absorption différentielle est nulle, dans les deux cuves le cytochrome est oxydé. On se place à 4 220 Å, et l'on ajoute du thiosulfate dans la cuve expérimentale de sorte que la concentration finale soit $2,7.10^{-3}$ M. La réduction du cytochrome commence après 1 mn, elle est complète en quelques secondes. On peut faire disparaître puis réappa-

raître la bande réduite en aérant la cuve puis en la laissant à nouveau en semi-anaérobiose. Si, à des bactéries dont le cytochrome est réduit, on ajoute du nitrate sans aérer le milieu, l'intensité de l'absorption diminue lentement jusqu'à un état d'équilibre qui est atteint après 12 mn et qui correspond à un rapport d'oxydo-réduction du cytochrome voisin de 50 %.

B. *Expériences avec un extrait enzymatique.* — L'extrait enzymatique de *Thiobacillus denitrificans* a été préparé selon la technique suivante. Les bactéries centrifugées sont lavées à l'eau distillée, puis attaquées par le lysozyme selon la méthode de Repaske [2] légèrement modifiée : concentration bactérienne : 10 mg (poids sec) par millilitre, tampon tris (hydroxyméthyl) aminométhane pH 8,0 : 4.10^{-2} M, éthylène diamine tétraacétate de sodium : 2.10^{-3} M, lyzozyme : 20 µg/ml. On laisse la suspension 20 mn à 30° puis on ajoute par millilitre 4 µmol de chlorure de magnésium et 1 µg de désoxyribonucléase; on attend quelques minutes à la température ordinaire puis on refroidit à 2°. L'extrait est centrifugé pendant 10 mn à 1000 g pour éliminer les quelques bactéries non attaquées. Le liquide surnageant constitue l'extrait brut; on obtient une suspension active de particules en centrifugeant le liquide surnageant pendant 20 mn à 20 000 g et en remettant en suspension le résidu dans une solution de chlorure de sodium à 0,9 %.

La suspension de particules aussi bien que l'extrait brut oxyde lentement le thiosulfate en présence d'oxygène ou de nitrate, la réduction du cytochrome en anaérobiose est cependant nette.

La cuve expérimentale contient : 2 ml de suspension de particules (1,4 mg d'azote), tampon phosphate de potasium pH 8,0 : $3,3.10^{-3}$ M, cytochrome : 200 µg, thiosulfate de sodium : $2,7.10^{-3}$ M, volume total : 3 ml. La cuve témoin contient seulement la suspension de particules en tampon phosphate. On suit l'apparition de la bande réduite à 5 522 Å. Dès son addition le cytochrome est complètement oxydé par la cytochrome oxydase, il faut attendre environ 25 mn pour observer la réduction qui est complète en 1 mn. Dans la partie linéaire de la courbe, la réduction a lieu à la vitesse d'environ 250 µg/mn. Si l'on tient compte de la pureté du cytochrome (90%) et si l'on admet un poids moléculaire de 12 000, cette vitesse serait donc de 20 mµM/mn.

En présence de cyanure de potassium 1.10^{-3} M qui bloque la cytochrome oxydase la réduction commence immédiatement mais la vitesse n'est plus que de 1 mµM/mn.

2. Oxydation du sulfite. — La suspension de particules bactériennes, peu active sur le thiosulfate, oxyde en revanche le sulfite rapidement.

L'activité de la sulfite oxydase est mesurée selon la technique de Warburg dans l'air à 25°. Le mélange réactionnel comprend : suspension de particules : 0,5 ml (0,3 mg d'azote), tampon phosphate de potassium pH 8,0 :

0,02 M, thiosulfate de sodium : $1,2.10^{-2}$ M, volume final : 2 ml. Ainsi la consommation d'oxygène est en moyenne de 40 µl en 10 mn.

Le lavage répété des particules permet de mettre en évidence le rôle de l'hypoxanthine dans cette réaction. Dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites ci-dessus, la consommation d'oxygène est de 14 µl/h sans hypoxanthine et de 115 µl/h en présence d'hypoxanthine $2,5.10^{-4}$ M. Cette oxydase est donc du même type que celle décrite par Handler [3] dans le foie de chien.

La réduction du cytochrome par la suspension de particules est également beaucoup plus rapide avec le sulfite comme donateur d'électrons qu'avec le thiosulfate. Dans les conditions suivantes : suspension de particules : 0,5 ml (0,3 mg d'azote), tampon tris (hydroxyméthyl) aminométhane : 0,04 M, cytochrome : 60 mµM (sur la base de 0,45 % de fer), sulfite : $2,6.10^{-3}$ M, volume final : 3 ml, température 21°, la réduction suivie à 5 522 Å commence après 1 mn et procède à la vitesse d'environ 175 mµM/mn. La réduction chimique du cytochrome par le sulfite est absolument négligeable.

Le cytochrome C de cœur de bœuf peut remplacer le cytochrome de *Thiobacillus denitrificans* comme accepteur d'électrons à partir du sulfite. Pour une concentration en cytochrome de l'ordre de 40 mµM/ml, la vitesse de réduction du cytochrome C est 1,4 fois plus lente que celle du cytochrome bactérien.

3. Cytochrome oxydase. — On sait que l'oxyde de carbone se combine spécifiquement avec le fer de l'oxydase terminale, le cytochrome *a* 3, et que la bande de Soret de ce cytochrome réduit est modifiée. Si l'on enregistre le spectre différentiel des bactéries réduites en présence de thiosulfate et traitées à l'oxyde de carbone, par rapport aux bactéries réduites mais non traitées, on voit une bande d'absorption avec maximum à 4180 Å caractéristique du cytochrome a_3.

Dans l'extrait enzymatique une faible partie de l'oxydase passe en solution, le reste demeure sur les particules. Cette cytochrome oxydase est également active sur le cytochrome C de bœuf mais à un moindre degré.

Conclusion. — Les expériences faites avec l'extrait enzymatique montrent que le cytochrome de type C de *Thiobacillus denitrificans* fait partie du système transporteur d'électrons entre le thiosulfate ou le sulfite et l'oxygène de l'air. Dans les bactéries entières, ce cytochrome transporte les électrons entre le thiosulfate et le nitrate.

Bien qu'on ne sache pas si le sulfite est un intermédiaire dans l'oxydation du thiosulfate, la bactérie possède une sulfite oxydase très active dont le cofacteur est l'hypoxanthine comme dans le cas de la sulfite oxydase de foie de chien [3].

Le cytochrome de *Thiobacillus denitrificans* est, après le cytochrome c_3

de *Desulfovibrio desulfuricans* ([4]), le second cytochrome C isolé d'une bactérie anaérobie, qui fasse partie d'un système enzymatique relatif à l'oxydation ou la réduction d'un substrat minéral.

Contrairement à d'autres cytochromes C bactériens, celui de *Thiobacillus denitrificans* semble avoir des propriétés biologiques voisines de celles du cytochrome C de cœur de bœuf puisque celui-ci peut le remplacer dans les expériences de réduction ou d'oxydation réalisées par l'extrait enzymatique, seule la vitesse des réactions est légèrement diminuée.

En aérobiose l'oxydase terminale est un cytochrome de type a_3.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) J.-P. Aubert, G. Milhaud, C. Noncel et J. Millet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 6.

(2) R. Repaske, *Bioch. Biophys. Acta*, 22, 1956, p. 189.

(3) I. Fridovich et P. Handler, *J. biol. Chem.*, 221, 1956, p. 323.

(4) J. R. Postgate, *J. Gen. Microbiol.*, 14, 1956, p. 545.

(*Institut Pasteur, Paris, Service des Fermentations, Laboratoire des Isotopes.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Obtention à l'état pur d'une mucoprotéine sérique : l'Haptoglobine.* Note de M^lle **Geneviève Boussier**, présentée par M. Léon Binet.

En 1938, M. F. Jayle et M. Polonovski ([1]) ont mis en évidence dans le sérum sanguin l'existence d'une mucoprotéine capable de se combiner à l'hémoglobine. Le complexe ainsi formé possède une activité peroxydasique bien supérieure à celle de l'hémoglobine seule ([2]), ([3]). Nous avons déjà montré ([4]) qu'il existait deux formes d'haptoglobine, une forme Hp I, de poids moléculaire 85 000 et une forme Hp II dimère de la précédente. A l'électrophorèse à travers un gel d'amidon, les deux formes possèdent des mobilités différentes, le Hp I se déplaçant plus vite que l'autre. Le Hp I a déjà été obtenu à l'état pur à partir d'une urine de néphrose lipoïdique ([5]); il correspond à la $F\alpha^2$ des sérums de génotype I de Smithies ([6]). Le Hp II forme les trois bandes $\alpha\beta$ des génotypes II A ou II B, de mobilités très voisines. J'ai cherché à isoler ces protéines Hp II à partir du sérum humain et à déterminer leurs propriétés.

1. *Préparation.* — Elle s'opère en trois étapes.

a. Précipitation fractionnée par le sulfate d'ammonium. Le plasma est d'abord traité par une solution de SO_4Am_2 à 40 % de saturation. Le précipité contient des γ et des β-globulines. Par addition de sulfate cristallisé, le filtrat est amené à 55 % de saturation. Le nouveau précipité contient des albumines, des β, des α_1 et surtout des α_2-globulines dont le

tiers environ est constitué par du Hp II. On élimine le sulfate d'ammonium par dialyse et l'on précipite à nouveau à 42 % de saturation pour éliminer les β-globulines. Le filtrat est alors amené à 50 % de saturation. Le nouveau précipité est formé uniquement d'α_2-globulines dont 55 % de Hp II. On le dialyse contre CO_3HK 0,02 M à pH 8,1 et l'on concentre la solution en envoyant sur le sac à dialyse un courant d'air froid et sec.

b. La solution de Hp ainsi obtenue est soumise à une électrophorèse sur colonne d'amidon en tampon acétoacétique 0,05 M à pH 5,8 pendant 40 h sous une tension de 450 V. Puis on découpe le cylindre d'amidon en tranches de 1 cm qu'on élue. On obtient ainsi des fractions contenant du Hp dans des proportions variant selon les tranches de 50 à 100 % de pureté.

c. Pour obtenir le Hp pur, on le soumet à une électrophorèse dans un gel d'amidon, technique qui possède un très grand pouvoir de résolution et que j'ai décrite par ailleurs ([6]). On extrait les protéines ainsi séparées par la méthode d'électrodialyse ([7]).

2. *Résultats.* — En opérant sur le plasma ou le sérum d'un seul donneur du groupe II B, j'ai obtenu ainsi six fractions capables de se complexer avec l'hémoglobine Hb. Il existe donc, non pas seulement 3 Hp dans le génotype II comme l'a décrit Smithies, mais bien 6 Hp, les trois dernières n'apparaissant pas quand on soumet à l'électrophorèse à travers un gel d'amidon un sérum normal complet; elles ne sont visibles qu'à partir d'une solution très fortement concentrée en Hp ou, alors, dans certains cas pathologiques ([8]).

Par électrophorèse dans un gel d'amidon suivie d'électrodialyse, j'ai séparé les unes des autres les six fractions haptoglobiniques dont trois sont nettement plus importantes.

3. *Propriétés.* — Le mélange des 6 Hp ainsi obtenues donne à l'électrophorèse sur papier à différents pH une seule bande : elles ont donc la même charge électrique.

Le fait que, par électrophorèse dans un gel d'amidon, on obtienne six bandes est dû, probablement, à ce que 2 mol de Hp I s'unissent de différentes façons pour donner des molécules de Hp II de formes et de volumes différents.

Cette hypothèse est étayée par l'immunoélectrophorèse sur gélose. Par ce moyen, le mélange des 6 Hp II donne une seule ligne épaisse de précipitation, ce qui démontre leur homogénéité antigénique; mais, en fait, si l'on soumet à cette technique les 6 Hp II séparément, chacune d'elles donne une seule ligne au niveau des α_2 globulines plus ou moins distante de la gouttière de l'immunsérum, ce qui suppose des vitesses de diffusion dans la gélose différentes, donc des volumes moléculaires différents ([9]).

Les 6 Hp II sont solubles dans l'eau et dans l'acide perchlorique, ne

précipitent pas à l'ébullition, mais précipitent par l'acide trichloracétique 0,5 M.

A l'ultracentrifugation, on obtient au moins trois pics très nets, correspondant sans doute aux trois fractions principales. Les autres critères de pureté sont : l'absence de bandes parasites à l'électrophorèse dans un gel d'amidon, à l'immunoélectrophorèse, et le fait que la totalité de ces protéines forme une combinaison avec le Hb.

Le poids moléculaire des six fractions, leur composition chimique en cours d'étude feront l'objet d'une prochaine communication.

(1) M. Polonovski et M. F. Jayle, *C. R. Soc. biol.*, **129**, 1938, p. 457.
(2) M. F. Jayle, *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 574.
(3) M. F. Jayle, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **33**, 1951, p. 876.
(4) M. F. Jayle, G. Boussier et J. Tonnelat, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **38**, 1956, p. 343.
(5) S. Guinand, J. Tonnelat, G. Boussier et M. F. Jayle, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **38**, 1956, p. 329.
(6) J. Moretti, G. Boussier et M. F. Jayle, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **39**, 1957, p. 593.
(7) J. Moretti, G. Boussier et M. F. Jayle, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **40**, 1958 (sous presse).
(8) A. Marnay, J. Moretti et M. F. Jayle, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 847.
(9) G. Boussier et G. Lévy (sous presse).

PARASITOLOGIE. — *Cycle évolutif d'un Nématode Cosmocercide, parasite de Grenouilles malgaches.* Note (*) de MM. **Alain G. Chabaud** et **Édouard R. Brygoo**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Rana (Ptychadena) mascareniensis (D. et B.), Grenouille très abondante dans les jardins de l'Institut Pasteur de Tananarive, héberge très fréquemment dans l'intestin un Nématode Cosmocercide du genre *Aplectana*, dont la description sera publiée ultérieurement.

Le cycle évolutif de cette espèce comprend une phase préinfestante libre, jusqu'au troisième stade larvaire, et une phase parasite dans l'intestin de la grenouille.

A. *Phase libre.* — Les œufs éclosent quelques heures après la ponte. Les larves du premier stade sont de type rhabditoïde. A 30°, la première mue s'effectue aux environs de la 43ᵉ heure et la deuxième mue aux environs de la 74ᵉ heure. Le troisième stade larvaire filariforme est infestant. A la température du laboratoire, entre 13 et 25°, la première mue a lieu le 3ᵉ jour et la deuxième le 6ᵉ jour. Le développement des deux premiers stades s'effectue avec très peu d'oxygène, et sans aucune nourriture. Les réserves vitellines, très abondantes chez la larve récemment éclose, se réduisent à des granulations réfringentes dans les cellules intestinales et à huit grosses bulles placées autour de l'anneau nerveux, chez la jeune larve infestante.

Au cours du développement des deux premiers stades, la croissance en longueur est très faible et la largeur du corps diminue notablement. L'œsophage perd son renflement antérieur et s'allonge beaucoup. Des ailes latérales apparaissent après la première mue. Enfin les trois lèvres buccales, bien nettes au premier stade, disparaissent au cours du deuxième stade. La forme infestante a une tête arrondie et une très petite bouche circulaire.

B. *Développement chez l'hôte définitif.* — L'infestation des grenouilles ou des têtards ne se fait pas par voie transcutanée comme la morphologie de la larve infestante le laissait supposer, mais par voie orale. Les têtards, mis en contact avec des larves, les ingèrent en grand nombre, et le développement ultérieur s'effectue rapidement dans l'intestin. La troisième mue s'effectue aux environs du 8e jour (pour des larves longues d'environ 1,5 mm), et la quatrième et dernière mue aux environs du 20e jour (pour des larves longues d'environ 2,2 mm pour les mâles, de 3,5 mm pour les femelles).

A côté de ce développement normal, un nombre assez important de larves (très approximativement une sur dix) quittent l'intestin. Dès les premières heures qui suivent l'infestation, on peut voir des larves engagées dans le cholédoque. Elles atteignent la vésicule bilaire et y meurent, souvent en grand nombre, sans atteindre le quatrième stade. D'autres larves, plus rares, atteignent un viscère (foie ou cœur) et y sont emprisonnées par une réaction cellulaire de l'hôte. Les larves encapsulées, qui sont toujours à un stade très précoce du développement, restent vivantes au moins deux semaines, et peuvent très probablement continuer leur évolution si le têtard ou la grenouille hôte est ingéré par une autre grenouille.

L'infestation des grenouilles adultes semble se faire, soit par persistance de l'infestation du têtard, soit par ingestion de grenouilles jeunes, soit, plus rarement, par ingestion directe de larves infestantes (des grenouilles sacrifiées après qu'elles soient restées deux mois à jeun, dans une eau infestée, présentent quelques larves en cours d'évolution dans l'intestin).

C. *Discussion.* — La biologie des *Cosmocercoidea* de Vertébrés est très mal connue. Il existe cependant un travail [1] qui donne les faits essentiels sur le développement d'une espèce du genre *Cosmocercoides* et la comparaison des deux cycles est intéressante.

Chez *Cosmocercoides* les larves se nourrissent et grandissent pendant la phase libre. Les larves infestantes (l'auteur parle du deuxième stade, mais il s'agit certainement en réalité du troisième stade) sont morphologiquement moins spécialisées que celles d'*Aplectana*. L'infestation se fait également par voie buccale, mais il existe une migration pulmonaire, absente chez notre espèce. Ce fait s'explique bien si l'on admet que chez les *Cosmocercoidea*, comme chez les *Strongyloidea*, la pénétration transcutanée primitive fait place, au cours de l'évolution, à l'infestation orale. La migration pulmo-

naire, indispensable pour les larves qui pénètrent par la peau, devient inutile pour les larves qui pénètrent par la bouche, et la migration pulmonaire, qui ne disparaît que progressivement, lorsque la biologie se spécialise, est un élément archaïque du cycle. La biologie de *Cosmocercoides* apparaît donc, en tous points, comme plus primitive que celle d'*Aplectana*.

Les cycles évolutifs de ces Cosmocercidés sont fondamentalement différents de ceux des Oxyures et de ceux des Ascarides, puisque la vie préinfestante est entièrement libre. Les cycles les plus proches sont ceux de certains Trichostrongylides : par exemple, *Hæmonchus contortus* a, comme *Cosmocercoides*, une infestation buccale et une migration pulmonaire; *Strongylacantha glycirrhiza* a, comme notre *Aplectana*, une vie préinfestante sans alimentation extérieure, et ne semble pas avoir non plus de migration pulmonaire. La tendance à l'acquisition d'un hôte d'attente est bien connue également chez certains Strongylides.

Il est possible de supposer que les deux premières mues sans alimentation représentent une première étape vers les deux mues à l'intérieur de l'œuf, connues chez les Oxyures, ou encore, que l'acquisition d'un hôte d'attente représente une première étape vers l'hétéroxénie des Ascarides primitifs, mais la biologie des *Cosmocercidæ* ne peut cependant pas être assimilée à celle des Oxyures ou des Ascarides.

Les *Cosmocercidæ*, placés habituellement parmi les *Oxyuroidea* en ont été extraits par Chitwood pour être considérés comme des Ascarides primitifs. En suivant cette idée, nous les avons envisagés comme une superfamille distincte, les *Cosmocercoidea*, que nous avons placés entre les *Rhabditis* libres ancestraux et le groupe des *Ascaridoidea-Heterakoidea-Subuluroidea*. La biologie semble être en accord avec la morphologie pour indiquer que les *Cosmocercoidea* forment un groupe primitif et synthétique, qu'il faut placer à la base des Ascarides et des Oxyures.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) P. D. Harwood, *J. Parasit.*, 17, 1930, p. 61.

PARASITOLOGIE. — *Caractères du cycle évolutif d'un* Meloidogyne, *Nématode parasite, des racines de la Tomate* Lycopersicum esculentum *Mill.* Note de M. **Maurice Ritter** et M^me^ **Raymonde Ritter**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Une espèce de *Meloidogyne* dénommée vulgairement « Anguillule des racines » est très répandue dans la région méditerranéenne française, où elle se montre préjudiciable à diverses cultures maraîchères et florales. Ce Nématode, qui est un parasite obligatoire, se développe aussi sur

un grand nombre de plantes spontanées. En Basse-Provence, les foyers contaminés s'étendent et se multiplient rapidement depuis une dizaine d'années.

Les larves des *Meloidogyne* pénètrent dans les racines de leur hôte où elles induisent la formation de galles; plusieurs générations peuvent se développer ainsi et provoquer une hypertrophie monstrueuse de tout le système radiculaire. Le taux de multiplication du parasite est très élevé : le 15 septembre 1956 nous avons compté, sur des aubergines *Solanum melongena* L. mises en place le 15 mai, 18 500 œufs et larves par gramme de racines, soit cinq millions d'individus par plante.

Au cours de recherches poursuivies aux environs d'Avignon (Vaucluse) durant l'été 1956, nous avons tenté de préciser le nombre des générations qui se sont succédées et la durée des différents stades larvaires, dans les conditions naturelles. Les résultats obtenus se rapportent au développement du parasite chez la Tomate (variété Saint-Pierre).

Technique. — Pour observer les Nématodes, nous avons coloré les racines à la fuchsine acide par trempage pendant 40 s dans une solution de lactophénol bouillant selon une technique dérivée de celle décrite par C. W. McBeth, A. L. Taylor et A. L. Smith [1]. Les parasites sont d'abord observés *in situ* et après dilacération des galles, un certain nombre d'individus sont montés définitivement entre lame et lamelle pour mensuration et contrôle.

Les systèmes radiculaires observés sont prélevés tous les cinq jours dans des séries de plants repiqués tous les dix jours sur un terrain moyennement contaminé.

L'évolution du parasite chez son hôte permet de retrouver les cinq stades de développement classiques des Nématodes, ainsi que diverses formes larvaires caractéristiques qui ne correspondent pas exactement aux mues successives.

Les femelles pondent durant 15 à 20 jours, 250 œufs environ à l'intérieur d'une masse gélatineuse, résistante, externe. Ceux-ci ont une longueur comprise entre 95 et 113 μ (moyenne, 102 μ) et une largeur comprise entre 38 et 53 μ (moyenne, 41 μ).

Le contenu de l'œuf, d'abord uniformément granuleux, se sépare en deux masses arrondies qui se fragmentent rapidement par division cellulaire. Bientôt une larve bien formée et enroulée sur elle-même est observée à l'intérieur et y subit sa première mue. Cette organogenèse a lieu de 3 à 15 jours après la ponte quand le développement est normal; toutefois, lorsque les conditions de milieu sont favorables, l'œuf ne se segmente pas.

Cinq jours après son apparition, la larve filamenteuse éclôt, s'échappe de la masse gélatineuse, et s'installe dans les tissus corticaux de la plante hôte, parallèlement au cylindre central de la racine; elle mesure en longueur 381 à 442 μ (moyenne, 399 μ) et en largeur 12,6 à 14,8 μ (moyenne, 14,2 μ).

Au bout de 3 à 4 jours, le diamètre de la larve augmente et une seconde mue se produit, donnant un individu de forme plus trapue, dont la largeur

atteint progressivement une trentaine de microns, et qui reste enfermé dans la cuticule du stade précédent. Cette forme larvaire est éphémère, la région postérieure du corps devient hémisphérique, mais conserve une fine queue pointue d'environ 40 μ de long.

Cette nouvelle forme a une longueur totale de l'ordre de 460 μ et un diamètre compris entre 45 et 52 μ. Elle se retrouve en grand nombre dans les tissus infestés et elle correspond au troisième stade larvaire. Le parasite conserve cet aspect pendant un temps très variable : de 5 à 15 jours. Les deux dernières mues se succèdent alors rapidement à l'intérieur de l'enveloppe formée par les téguments élastiques des stades précédents.

La jeune femelle qui se dégage mesure environ 600 μ de long et son diamètre qui augmente durant une dizaine de jours (parfois moins) peut atteindre 350 μ. Elle a alors la forme sphérique d'une bombonne à long col et la ponte commence.

Nous n'avons pas obtenu de mâle sur la tomate, tandis que nous en avons observé sur la laitue au mois de juin, et sur diverses variétés de betterave au mois d'octobre. L'espèce présente donc une parthénogenèse facultative.

Dans une série de tomates repiquées le 6 juin et examinées jusqu'au 3 novembre, nous avons pu suivre le développement de quatre générations complètes. Quand nos observations ont débuté, la première avait déjà achevé son cycle sur des plantes sensibles semées en mars. Mais des galles de laitues repiquées le 17 septembre 1956 et examinées le 26 janvier 1957 ne contenaient que des femelles juvéniles n'ayant pas pondu.

La durée totale du cycle évolutif s'est montrée très variable : de 25 à 90 jours selon les conditions climatiques et l'état physiologique des plantes-hôtes.

L'espèce étudiée se rapproche par l'ensemble de ses caractères morphologiques de *Meloidogyne incognita* var. *acrita* Chitwood, 1949 [2], toutefois les dimensions des œufs sont nettement supérieures à celles indiquées par l'auteur (82-93 μ pour la longueur et 36-39 μ pour la largeur).

Nos observations sur la première mue larvaire à l'intérieur de l'œuf coïncident avec celles de K. Nagakura [3] et J. R. Christie [4].

Nous plaçons la deuxième mue avant l'épaississement complet de la larve filamenteuse, en accord avec le premier de ces auteurs et contrairement à la description ultérieure de Christie pour qui les trois mues se succèdent dans la forme larvaire arrondie conservant un rudiment de queue.

La loi de Maupas du troisième stade résistant semble s'appliquer ici, mais ce n'est qu'une forme de conservation dans un végétal, quand les conditions sont défavorables, et non un stade infestant.

(1) C. W. Mc Beth, A. L. Taylor et A. L. Smith, *Proc. Helm. Soc. Wash.*, 8, 1941, p. 26.

(2) B. G. Chitwood, *Proc. Helm. Soc. Wash.*, 16, 1949, p. 90-104.
(3) K. Nagakura, *Japanese Journal Zool.*, 3, (3), 1930, p. 95-160.
(4) J. R. Christie et G. S. Cobb, *Proc. Helm. Soc. Wash.*, 8, (1), 1941, p. 23-26.

PHYSIOLOGIE BACTÉRIENNE. — *Présence dans les bactériophages d'un agent capable de transformer les bactéries en « protoplastes ».* Note (*) de M. **Jacques Panijel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Certains phages tels que T 2 *r*, contiennent au niveau de leur enveloppe un agent capable de transformer les bactéries en « protoplastes ». Cette transformation, qui se produit lors des infections à haute multiplicité, peut expliquer certains phénomènes de lyse bactérienne précoce sans production de phages. Les enveloppes protéiques des phages isolées produisent également cette transformation.

Nous avons montré (1) dans une précédente publication et divers auteurs ont ultérieurement confirmé (2), que les lysats phagiques des bactéries induites ou infectées contenaient un agent susceptible de transformer les bactéries en protoplastes. Il importait, alors, de savoir si les phages eux-mêmes contiennent des agents analogues.

Nous avons étudié les phages T 2 *r* actif sur *E. Coli B* et D 4 actif sur *Salmonella enteritidis*. Les deux préparations de phages concentrées et purifiées par plusieurs cycles de centrifugation successifs ne contenaient pas trace d'activité prolysine (3). Les bactéries sont cultivées, soit en bouillon « DIFCO », soit sur milieu synthétique (1) additionné de gélatine (0,01 %). Les essais de transformation en protoplastes sont effectués dans ces mêmes milieux contenant 20 % de saccharose ou bien dans le tampon « Tris » M/15 pH 8 (4) à 20 % de saccharose.

1. *Action de* T 2 *r sur* E. Coli B. — Lorsqu'on fait agir T 2 *r* à haute multiplicité (50 phages par bactérie et au-delà) sur une culture en milieu liquide, on assiste au phénomène bien connu de la lyse précoce sans production de phages (« lysis from without »). Nous avons observé que, si les mêmes infections sont pratiquées en présence de saccharose 20 %, on obtient en 5 à 8 mn à 37°, la transformation des bactéries en « protoplastes » (60 % et au-delà, selon la multiplicité d'infection). Ceux-ci sont relativement stables (1 à 2 H à 4° C), au moins lorsque la multiplicité ne dépasse pas 150 à 200 phages par bactérie et se lysent après dilution dans 2 vol. d'eau, avec apparition d'un effet de viscosité caractéristique (1).

2. *Action de* D 4 *sur* S. Enteritidis. — L'infection de *S. Enteritidis* par des multiplicités élevées de D 4 (jusqu'à 300 phages par bactérie) en milieu nutritif ou non, ne modifie pas sensiblement la morphologie bactérienne

au moins pendant les dix premières minutes : il en est de même en présence de saccharose 20 % : en milieu nutritif, les densités optiques des suspensions bactériennes restent pratiquement inchangées pendant plus de 1 h (alors que la période latente de D 4 est de 17 mn environ) et la lyse ultérieure se produit lentement avec un mauvais rendement en phages.

Le résultat est très différent si l'infection est suivie de l'addition de « versène » [5]. L'expérience est pratiquée de la façon suivante. Les bactéries sont infectées en bouillon « DIFCO » : après 5 mn à 37°, au bout desquelles 90 % des phages présents sont adsorbés, la culture est refroidie, centrifugée, lavée à deux reprises par du tampon « Tris » pH 8 M/15. Puis les bactéries sont remises en suspension en tampon « Tris » M/15 avec ou sans saccharose, et de nouveau portées à 37° après addition de 200 μg/ml de versène. A partir de la multiplicité d'infection 30, les suspensions bactériennes sans saccharose subissent, en 8 mn, une lyse croissante avec la multiplicité, tandis que les suspensions en saccharose, beaucoup plus stables, ne lysent de façon notable qu'aux multiplicités dépassant 150 phages par bactérie. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus (pour-cent de lyse par rapport à un témoin non infecté, mais traité par le versène seul) :

Multiplicité	8.	30.	60.	150.	300.
% de lyse sans sucrose	0	81	80	84	86
% de lyse avec sucrose	2	5	8	20	23

A l'examen microscopique, les bactéries ainsi traitées, sans présenter l'aspect sphérique de « protoplastes », apparaissent beaucoup plus courtes et épaisses que les bactéries normales ; de plus, les suspensions en solution de saccharose se lysent par dilution dans 2 vol. d'eau avec apparition de l'effet de viscosité caractéristique. On a donc vraisemblablement affaire à des formes osmotiquement fragiles, très voisines des protoplastes qui, en se lysant en milieu sans saccharose, reproduisent le phénomène de lyse précoce observé dans le cas du système *E. Coli B*-T 2 *r*.

3. *Localisation de l'agent.* — La nature même des observations ci-dessus induit à penser que l'agent se trouve localisé au niveau des enveloppes extérieures du phage. Les expériences suivantes le confirment. Une suspension concentrée de T 2 *r* est soumise au choc osmotique (le pourcentage de dissociation dépasse 99 %), centrifugée 2 h à 30 000 g de façon à séparer le surnageant riche en A.D.R.N. [6] et les enveloppes protéiques (« ghosts ») qui sédimentent. Celles-ci sont remises en suspension dans le milieu de Ringer et traitées, ainsi que le surnageant, par la D. R. N. ase [7] en présence de SO_4Mg 2.10^{-3} M pendant 1 h 30 mn à température ambiante ou pendant 18 h à la glacière. On centrifuge alors la suspension d'enveloppes pendant 1 h à 30 000 g et le surnageant pendant 2 h à 30 000 g, on réunit les deux sédiments qu'on remet en suspension dans le même

volume de solution de Ringer que le surnageant et l'on éprouve les deux fractions pour leur aptitude à transformer *E. Coli B* en protoplastes, en 8 mn à 37° en bouillon « DIFCO » à 20 %. On constate ainsi que la fraction des enveloppes retient plus de 85 % de cette aptitude. Avec la multiplicité 40 à 50 on obtient la transformation en protoplastes d'environ 95 % des bactéries présentes; au-delà de cette proportion, les bactéries sont lysées même en milieu avec saccharose 20 %. Avec la multiplicité 25 moins de 60 % des bactéries sont transformées en protoplastes. Les premiers protoplastes apparaissent avec des multiplicités voisines de 10 à 12. Avec des multiplicités plus faibles, on peut vérifier que les bactéries sont tuées sans transformation en protoplastes : l'effet létal qui n'exige en fait qu'une seule enveloppe par bactérie doit donc être distingué de l'aptitude à transformer les bactéries en protoplastes qui exige plusieurs enveloppes par bactérie.

En conclusion, les phages tels que T 2 *r* contiennent au niveau de leurs enveloppes un agent analogue à celui antérieurement mis en évidence dans les lysats phagiques (1).

Or on sait que les bactéries où s'effectue la multiplication des phages tempérés ou virulents synthétisent les constituants phagiques en large excès : en particulier et sans nous prononcer sur les rapports entre les agents étudiés ici et les prolysines, rappelons qu'il en est ainsi pour ces dernières.

On peut donc admettre que l'agent étudié, peut-être identique à « l'enzyme du phage » mis en évidence par Barrington et Kozloff (8), joue aussi bien un rôle dans la lyse par « l'intérieur » qui se produit au terme de la synthèse phagique, que dans la lyse par « l'extérieur » nécessaire pour expliquer la pénétration du matériel phagique dans la cellule. Au surplus, la possibilité d'étendre les phénomènes de lyse précoce (« lysis from without ») à des systèmes bactérie-phage ne les présentant pas dans les conditions usuelles, montre que ces phages diffèrent des autres moins par la nature de leur équipement enzymatique que par les conditions d'accès des dites enzymes à leur substrat.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) J. Panijel et J. Huppert, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 240.

(2) *Cf.* notamment : F. Jacob, C. R. Fuerst et E. L. Wollman, *Ann. Inst. Pasteur*, 93, 1957, p. 724.

(3) J. Panijel et J. Huppert, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 619.

(4) Trishydroxyméthilaminométhane.

(5) Acide éthylènediamine tétracétique.

(6) A. D. R. N. = acide désoxyribonucléique.

(7) D. R. N. ase = désoxyribonucléase.

(8) L. Barrington et L. M. Kozloff, *J. Biol. Chem.*, 223, 1956, p. 615.

MICROBIOLOGIE. — *Recherche et identification des colicines élaborées par quelques sérotypes d'*Escherichia coli *pathogènes pour le nourrisson.* Note (*) de MM. **Yves Hamon** et **Georges Brault**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les divers lysotypes d'*Escherichia coli* isolés dans les gastro-entérites infantiles peuvent être dénués de pouvoir colicinogène ou bien, au contraire, ils sont capables d'élaborer une ou plusieurs colicines. La recherche de l'état colicinogène ajoute à l'intérêt épidémiologique de la lysotypie.

Nous avons recherché la production de colicine parmi 849 cultures d'*E. coli* des groupes sérologiques O 111 : B 4, O 55 : B 5, O 26 : B 6 et O 119 : B 14 dont les lysotypes avaient été identifiés par P. Nicolle suivant la méthode qu'il a mise au point avec ses collaborateurs ([1]), ([2]).

La recherche du pouvoir colicinogène a été effectuée en déposant une goutte d'une culture sensible (souche K 12 S d'*E. coli*) au contact d'une culture de 48 h, sur une plaque de gélose, des différentes souches examinées, préalablement stérilisées par le chloroforme.

Nous devons signaler que le pouvoir colicinogène des souches disparaît souvent au cours de leur conservation *in vitro*. Il importe donc d'utiliser des cultures récemment isolées pour que les résultats puissent être convenablement interprétés.

Les colicines élaborées ont été ensuite identifiées selon la technique de Fredericq ([3]) qui utilise des mutants spécifiquement résistants à chacune des colicines types.

La distribution du pouvoir colicinogène et des diverses colicines rencontrées parmi les différents lysotypes est résumée dans le tableau I.

L'examen de ce tableau montre que : 1° les colicines produites par les *E. coli* pathogènes pour le nourrisson ne sont pas très variées (4 colicines rencontrées sur les 17 connues); 2° les souches d'un même lysotype peuvent être colicinogènes ou non colicinogènes; 3° la colicine I prédomine parmi les colicines identifiées; 4° certains lysotypes (Tourcoing, Bretonneau) sont fréquemment colicinogènes; d'autres (Lomme, Londres) ne le sont qu'exceptionnellement; 5° certains lysotypes (Sèvres ubiquitaire, Bretonneau, Weiler) élaborent plusieurs colicines différentes; d'autres (Saint-Christopher, Sèvres variété lyonnaise) n'élaborent qu'une ou deux colicines.

En épidémiologie générale, l'état colicinogène est étroitement lié à l'origine géographique de certains lysotypes. Ainsi, les souches du lysotype Sèvres provenant du Nord de la France sont souvent colicinogènes, tandis que les souches du même lysotype originaires des autres régions le sont rarement; les souches du lysotype Tourcoing isolées dans le Nord

de la France élaborent la colicine E 1; celles qui ont été isolées dans la région lyonnaise, produisent la colicine I; au contraire, les souches du lysotype Tourcoing originaires de Grenoble ne sont généralement pas colicinogènes.

En épidémiologie locale, la recherche du pouvoir colicinogène et l'identification des colicines présentent une grande importance : l'étude de 141 souches provenant de 40 foyers épidémiques bien établis, montrent que toutes les souches issues d'un même foyer se trouvent dans le même état colicinogène, défini soit par l'absence du pouvoir colicinogène, soit par l'élaboration d'une ou de deux colicines déterminées.

La recherche du pouvoir colicinogène ne saurait manquer de compléter les données de la lysotypie de ces germes et d'augmenter la précision de cette méthode en épidémiologie.

Nos résultats confirment et étendent à l'ensemble des lysotypes les résultats déjà publiés par Fredericq, Betz-Bareau et Nicolle sur le même sujet (⁴).

		Nombre de souches non colicinogènes.	Nombre de souches produisant							Colicine indéterminée.
Sérotypes.	Lysotypes.		I.	groupe E.	E + I.	B.	E + B.	G.	G + I.	
O111 : B 4	Sèvres ubiquitaire	96	2	2 (E2)	2 (E2 + I)	2	1	–	–	–
	Sèvres var. lyonnaise	50	14	2 (E2)	–	–	–	–	–	–
	Tourcoing	101	53	24 (E1)	–	–	–	–	–	–
	Bretonneau	25	1	3	6	–	–	33	6	1
	Lomme	117	1	–	–	–	–	–	–	–
O 55 : B 5	Londres	32	–	–	–	–	–	–	–	–
	Béthune	58	11	–	–	2				
	Saint-Christopher	3	17	–	–	–	–	–	–	–
	Weiler	5	15	2	1	2	–	–	–	–
	Jérusalem	7	–	–	–	–	–	–	–	–
	Finlande	1	2	–	–	–	–	–	–	–
O 26 : B 6	Birmingham	45	–	2 (E2)	1	3	5 (?)			
	Warwick	38	–	–	–	3	1	–	–	–
O119 : B14	–	39	–	–	12	–	–			
	TOTAL	617	116	35	22	12	7	33	6	1

(*) Séance du 10 mars 1958.

(¹) P. NICOLLE, L. LE MINOR, R. BUTTIAUX et P. DUCREST, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 1952, nᵒˢ 24-25, p. 480 et nº 26, p. 483.

(²) P. NICOLLE, L. et S. LE MINOR et R. BUTTIAUX, *Zbl. f. Bakt.*, I. O., 168, 1957, p. 512.

(³) P. FREDERICQ, *Bull. Acad. Méd. Belgique*, 18, 1953, p. 126.

(⁴) P. FREDERICQ, M. BETZ-BAREAU et P. NICOLLE, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2039.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages.*)

MICROBIOLOGIE DU SOL. — *Influence des enfouissements de paille sur l'activité biologique globale d'un sol.* Note (*) de Mme **Ginette Simon-Sylvestre**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Lors des enfouissements directs de pailles dans le sol, il se produit une augmentation du nombre et de l'activité des microorganismes, ainsi que l'indiquent la numération de la flore totale et les mesures de dégagements de CO_2.

L'enfouissement direct des pailles, pratique culturale préconisée depuis quelques dizaines d'années pour maintenir le niveau humique des terres, a déjà suscité tant en France qu'à l'étranger, de nombreuses recherches faites le plus souvent dans un but agricole. L'étude microbiologique de la question a été moins approfondie. Le but de cette Note est de préciser l'influence de cet apport de paille sur l'activité biologique globale d'un sol.

Deux grammes de paille de blé, finement broyée, ont été mélangés intimement à 100 g de terre argilocalcaire des environs de Versailles et le tout, mis à l'étuve à 28°, est maintenu à une humidité constante de l'ordre de 30 % pendant toute la durée des expériences.

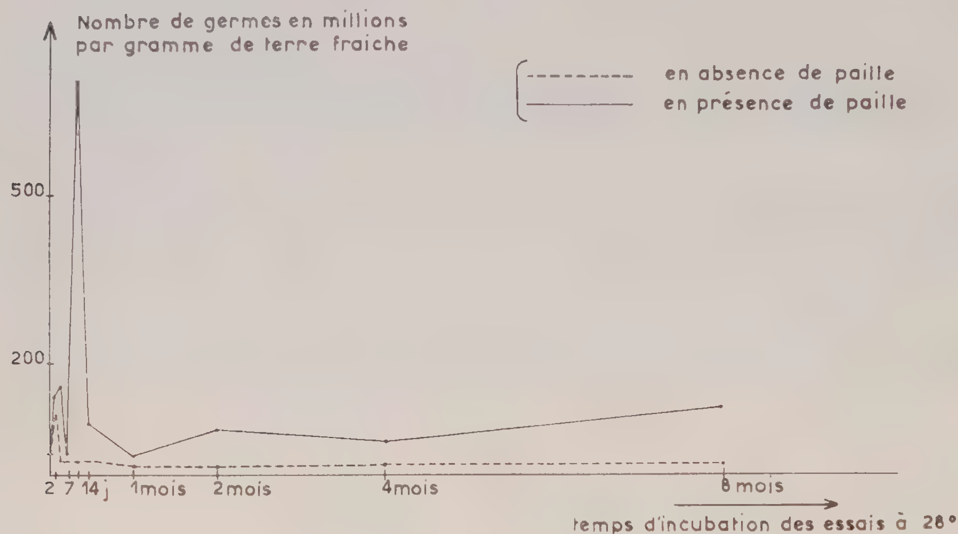
En premier lieu, nous avons fait une estimation de la flore totale. Les ensemencements sont faits à dates fixes, avec des suspensions dilutions de terre dans un milieu liquide d'extrait de terre ([1]). Statistiquement, d'après le nombre de tubes positifs (c'est-à-dire là où il y a eu culture) on peut, avec la table de Mac Grady, connaître le nombre de germes présents par gramme de terre.

Millions de germes par gramme de terre fraiche.

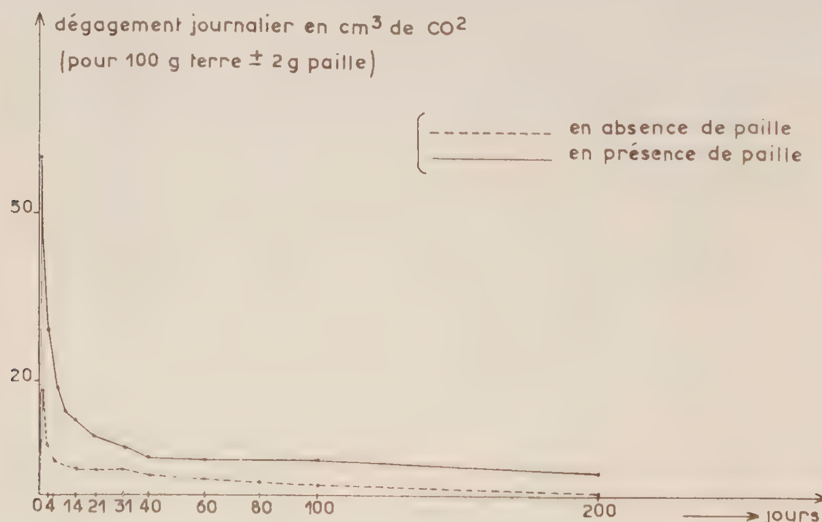
Temps d'incubation des essais à 28°.	En absence de paille.	En présence de paille.
0 jour	35	–
1 »	40	45
2 jours	110	140
4 »	25	160
7 »	–	35
10 »	25	700
14 »	25	90
1 mois	13	35
2 »	13	80
4 »	17	60
8 »	17	120

Dès le surlendemain de la mise en incubation des essais, nous assistons à un accroissement du nombre de germes, sans doute dû aux conditions favorables de température et d'humidité dans lesquelles sont placés les essais.

Cette augmentation est d'ailleurs plus marquée en présence de la paille qui représente une source d'énergie pour les microorganismes et qui, par suite, entraîne un développement plus important de ceux-ci.



Par la suite, en absence de paille, la numération de la flore reste à peu près constante tout au long des huit mois que dure l'expérience. Il n'en



est pas de même en présence de paille : un deuxième maximum apparaît vers le 10e jour, puis ensuite la flore totale se maintient à peu près stationnaire, mais à une valeur nettement supérieure à celle trouvée en absence

de paille. Ce maximum pourrait être provoqué par le développement passager d'une certaine flore qui attaquerait certains constituants de la paille ou certains produits de dégradation de celle-ci. La présence de cette flore n'apparaît pas dans les mesures de dégagement gazeux, car son action ne doit pas conduire à une dégradation complète, c'est-à-dire jusqu'au stade CO_2.

Parallèlement à cette numération, des mesures de dégagement de CO_2 ont été faites avec un analyseur de gaz, type O.N.E.R.A., tous les jours au début de l'enfouissement, puis ensuite à des intervalles plus espacés au fur et à mesure que les dégagements diminuaient d'importance.

Dans les premiers jours qui suivent l'addition de paille au sol, les dégagements sont importants [ce qui a déjà été observé par plusieurs auteurs ([2])], puis ensuite ils diminuent progressivement tout en restant beaucoup plus élevés en présence de paille.

Dégagements journaliers en millilitre de CO_2
(pour 100 g de terre ± 2 g paille).

	En absence de paille.	En présence de paille.
Entre 0 et 1 jour	11,5	59,4
» 1 et 2 jours	18,1	46,2
» 2 et 4 »	8,2	28,9
» 4 et 7 »	5,5	18,7
» 7 et 10 »	6,6	14,3
» 10 et 14 »	4,5	13,2
» 14 et 21 »	4,9	9,9
» 21 et 31 »	4,1	8,4
» 31 et 40 »	3,3	6,4
» 40 et 60 »	2,9	6,2
» 60 et 80 »	2,1	–
» 80 et 100 »	1,8	6,4
» 100 et 199 »	0,40	4,0

D'après ces chiffres et les courbes correspondantes nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

— Il existe une concordance entre les deux méthodes, habituellement utilisées pour évaluer l'activité globale d'une terre : numération de la flore totale et mesures de dégagement de CO_2, ce qui a d'ailleurs déjà été souvent signalé.

— L'addition de paille à un sol entraîne, d'autre part, une augmentation du nombre et de l'activité des microorganismes, vraisemblablement de ceux spécialisés dans l'attaque de la cellulose, constituant essentiel de la paille.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) Méthode indiquée dans le *Traité de microbiologie des sols* par J. Pochon et Mlle H. de Barjac, 1958.

(2) Gooding et Mac Calla, *Soil Science Society proceedings*, 1945, p. 185.

(3) Starkey, *Soil Science*, **17**, p. 293-314.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place de Membre de la Division des Applications de la science à l'industrie, vacante par la mort de M. *Robert Esnault-Pelterie*, présente la liste suivante :

En première ligne.............	M. **André Léauté**.
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*..........	MM. **Paul Bastien**. **Jacques Pomey**. **Maurice Ponte**.
En troisième ligne.............	M. **Pierre Ailleret**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 50 m.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 13 janvier 1958.)

Note présentée le même jour, de M^{lle} *Janine Dardart*, Influence de la pré-illumination sur la synthèse des glucides libres dans les feuilles de *Bryophyllum Daigremontrianum* Berger :

Page 302, tableau II : 9^e ligne, 10^e colonne, *au lieu de* 2,03, *lire* 0,3 ; 10^e ligne, 8^e colonne, *au lieu de* 0,05, *lire* 0,5 ; 11^e ligne, 9^e colonne, *au lieu de* 13,5, *lire* 1.

(*Comptes rendus* du 10 février 1958.)

Note présentée le même jour, de M. *François Picherit*, Analyseur polarimétrique à double sonde pour la bande des 10 000 MHz :

Page 911, dans le titre, *au lieu de* 1000 MHz, *lire* 10 000 MHz.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1958.

Plantes alimentaires et vie agricole de l'Afrique noire. Essai de phytogéographie alimentaire, par Raymond Schnell. Préface de Raoul Combes. Paris, Éditions Larose, 1957; 1 vol. 25 cm.

La minéralogie et la géologie, par Arthur Birembaut, in *Histoire de la science des origines au XX^e siècle*. Paris, Encyclopédie de la Pléiade, s. d.; 1 fasc. 17 cm.

De la géométrie combinatoire et de la construction combinatoire des polytopes, par Matthias Matschinski, in *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* (Classe des sciences), 1957; 1 fasc. 25 cm.

Henry Norris Russell 1877-1957, by F. J. M. Stratton, in *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, vol. 3, 1957; 1 fasc. 25,5 cm.

Radiosondages du gradient de potentiel et de la conductibilité électrique de l'air, par Jean Lugeon et Max Bohnenblust, in *Annales de la station centrale suisse de Météorologie* (1956). Zurich, City-Druck, 1957; 1 fasc. 30,5 cm.

Hypothèse du continu, par Waclaw Sierpinski. Second edition. New York, Chelsea publishing Company, 1956; 1 vol. 21 cm.

Les mathématiques en Pologne, par Waclaw Sierpinski, in *Glasnik matematicko-fizicki i astronomski*, serija II, T. 12, 1957. Zagreb, Ognjen Prica; 1 fasc. 24 cm.

Les mathématiques et le raisonnement plausible, par George Pólya. Préface par Louis Couffignal. Traduit de l'anglais par Robert Vallée. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 24 cm.

Species Plantarum, by Carl Linnaeus. A Fac-simile of the first edition 1753. Vol. I, with an introduction by W. T. Stearn. London, The Ray Society, 1957; 1 vol. 22 cm.

The Bladder Campions (*Silene maritima and S. vulgaris*), by E. M. Marsden-Jones, W. B. Turrill. London, Printed for the Ray Society, 1957; 1 vol. 22 cm.

Teoretitcheskie osnovy releïnoï zachtchity vysokovol' tnykh setei, par G. I. Atabekov. Moscou, 1957; 1 vol. 27 cm.

Contribution à l'étude de la conservation des grains, par Jean-Marius Gatheron, André Lynen, Henri Nuret, Pierre Schribaux. Paris, Ministère de l'Agriculture, Office national interprofessionnel des céréales. Service technique, 1953; 1 fasc. 27 cm.

Histoire de la Science. Des origines au XX^e siècle, in *Encyclopédie de la Pléiade*, publié sous la direction de Maurice Daumas. Paris, Gallimard, 1957; 1 vol. 18 cm.

Congrès géologique international. *Lexique stratigraphique international*. Vol. V. *Amérique latine*, fasc. 7. *Chilie*, par Robert Hoffstetter, Humberto Fuenzalida, Giovanni Cecioni, avec la collaboration de Walter Biese, R. Cortès, Jose Corvalán, Pablo Grœber, Jorge Muñoz Cristi, Osvaldo Wenzel. Paris, Centre national de la recherche scientifique; 1 vol. 21,5 cm (en langue espagnole).

Chile. Mapa geologico, por SEGÚN J. MUÑOZ CRISTI, H. FLORES WILLIAMS, etc. 2 pl. 73 × 109 cm.

Théorie générale des jeux à n personnes, par C. BERGE, in *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. CXXXVIII. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Frottement et échanges thermiques dans les gaz raréfiés, par F. MARCEL DEVIENNE. Préface de EDMOND BRUN. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 fasc. 24 cm.

La spectroscopie en radiofréquences. Réunions d'études et de mises au point tenues sous la présidence de LOUIS DE BROGLIE, par ALFRED KASTLER, PIERRE GRIVET, JEAN BROSSEL, EDMOND ARNOUS, JEAN-CLAUDE PEYROULA, MAURICE LÉVY, M[lle] GINETTE BERTHET, FRANÇOIS LURÇAT, RENÉ FREYMANN, ADRIANO GOZZINI. Préface d'A. ABRAGAM. Paris, Éditions de la *Revue d'optique théorique et instrumentale*, 1957; 1 fasc. 24 cm.

The Cosmic radiation, by J. E. HOOPER, M. SCHARFF. London, Methuen and Co, New York, John Wiley and Sons, 1958; 1 vol. 17 cm.

A Ciba foundation Symposium. *Chemistry and Biology of Mucopolysaccharides*, by G. E. W. WOLSTENHOLME and MAEVE O'CONNOR. London, J. and A. Churchill, 1958; 1 vol. 24 cm.

Auguste Pomel, démocrate et savant, 1821-1898, par ROLAND VILLOT. Oran, L. Fouque, 1957; 1 vol. 25,5 cm.

Cours du Conservatoire national des arts et métiers. *Leçons sur les plastiques*, par PIERRE DUBOIS. Livre I. *Matériaux de la plastochimie et de la plasturgie.* Notes du Professeur. Paris, Éditions scientifiques Riber; 1 fasc. multicopié 30 cm.

Proceedings of the Symposium on prestressed concrete and composite beams. Science Council of Japan, Tokyo, 1955; 1 fasc. 25,5 cm.

Proceedings of the symposium on safety of structures. Science Council of Japan, Tokyo, 1956; 1 fasc. 25,5 cm.

Report on the activities of the Danish atomic energy, Commission up to 31 march 1957; 1 fasc. multicopié 30 cm.

Carte tectonique de Madagascar à l'échelle du 1/2 500 000^e, par HENRI BESAIRIE, d'après les travaux du Service géologique et de la Société des Pétroles de Madagascar, 1957; 1 pl. 74 × 61 cm.

Madagascar. Essai de carte géomorphologique à l'échelle du 1/100 000^e, par HENRI BESAIRIE, avec la collaboration de CHARLES ROBEQUAIN. Feuilles du *Nord*, du *Centre*, du *Sud*. Madagascar, Service géologique 1957; 3 pl. 87 × 61 cm.

Tables de constantes et données numériques. 7. Constantes sélectionnées. Diamagnétisme et paramagnétisme, par GABRIEL FOËX. *Relaxation paramagnétique*, par C. J. GORTER et L. J. SMITS.Paris, Masson, 1957; 1 vol. 27,5 cm.

Précis d'énergie nucléaire, par GILBERT-MOÏSE CAHEN et PIERRE TREILLE. Préface de FRANCIS PERRIN. Deuxième édition. Paris, Dunod, 1958; 1 vol. 21 cm.

Bibliothèque scientifique. 30. Humanité et subsistances, par ANDRÉ GUERRIN. Préface de ROGER HEIM. Paris, Dunod, et Neuchâtel, Éditions du Griffon, 1957; 1 vol. 23 cm.

Les piles atomiques à neutrons lents, par JACQUES MAURIN. Paris, Dunod, 1958; 1 vol. 17 cm.

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. LXIII. *Les botanistes français en Amérique du Nord avant* 1850. Paris, 11-14 septembre 1956.

Extrait. *Le premier explorateur de Terre-Neuve et des îles Saint-Pierre et Miquelon : Bachelot de La Pylaie* (1786-1856), par JEAN-F. LEROY. Paris, C. N. R. S., 1957; 1 fasc. 22,5 cm.

Institut national de la Statistique et des études économiques. *Annuaire statistique de la France* 1957; 63e volume. Nouvelle série n° 5. Paris, Imprimerie nationale et Les Presses universitaires de France, 1957; 1 vol. 27,5 cm.

Annalen van de Sterrewacht te Leiden. Deel XVIII. *Absolute declinations of* 1493 *stars from azimuth observations*, by G. VAN HERK. Staatsdrukkerij-en Uitgeverijbedrijf 1957; 1 fasc. 29,5 cm.

(*A suivre.*)